Fluorierungen organischer Verbindungen

Reaktionen von Sauerstoffdifluorid mit Adamantanderivaten

Darstellung und Photolyse ringfluorierter Trifluormethylazobenzole

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhruniversität Bochum

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
Gerd Bolte
aus Wanne-Eickel

Bochum 1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547222_0006

Fluorierungen organischer Verbindungen

Reaktionen von Sauerstoffdifluorid mit Adamantanderivaten

Darstellung und Photolyse ringfluorierter Trifluormethylazobenzole

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhruniversität Bochum

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Gerd Bolte

aus Wanne-Eickel

Bochum 1983

Referent: Prof. Dr. mult. A. Haas

Korreferent: Priv. Doz. Dr. H. Duddeck

Tag der mündlichen Prüfung: 26.5.1983

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1980 bis Mai 1983 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhruniversität Bochum ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. mult. A. Haas danke ich für die interessante Aufgabenstellung und die ständige Unterstützung meiner Arbeit.

Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Duddeck und seinen Mitarbeitern sowie allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Anorganische Chemie II danke ich für ihre ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung und Aufgabenstellung	- I-
2. Theoretischer Teil	- 4-
2.I. Darstellung und Reaktionen des Sauerstoffdifluorids	- 4-
2.2. Reaktionen des Trifluormethylhypofluorit	- 8-
2.3. Elektrophile Reaktionen des elementaren Fluors	- I3-
2.4. Reaktionen von Sauerstoffdifluorid mit Adamantanderivaten	- I5-
2.4.I. Umsetzung von Sauerstoffdifluorid mit Adamantan	- I5-
2.4.2. Umsetzung von Sauerstoffdifluorid mit I- Adamantanol	- I6-
2.4.3. Umsetzung von Sauerstoffdifluorid mit I- Bromadamantan	- I7-
2.4.4. Umsetzung von Sauerstoffdifluorid mit I- Adamantancarbonitril	- I7-
2.4.5. Umsetzung von Sauerstoffdifluorid mit I- Adamantancarbonsäure	- I8-
2.4.6. Umsetzung von Sauerstoffdifluorid mit Adamantanon	- I8-
2.5. Deutung der Ergebnisse	- 2I-
2.5.I. Elektrophiler Reaktionsmechanismus	- 2I-
2.5.2. Radikalischer Reaktionsmechanismus	- 26-
2.6. Darstellung und Reaktionen des Trifluornitrosomethan	- 30-
2.7. Photolysen der Trifluormethylazoverbindungen	- 34-
3. Spektroskopischer Teil	- 40-
3.I. Spektren der Adamantanderivate	- 40-
3.I.I. ^{13}C- NMR- Spektren	- 40-
3.I.I.I. ^{13}C- NMR- Spektren der I-substituierten und I-3-disubstituierten Adamantane	- 4I-

3.I.I.2. ^{13}C- NMR- Spektren der Oxahomoadamantane - 47-
3.I.I.3. ^{13}C- NMR- Spektren der Adamantanone und Oxahomoadamantanone - 5I-
3.I.2. ^{19}F- NMR- Spektren - 54-
3.I.2.I. ^{19}F- NMR- Spektren der I-substituierten nud I-3-disubstituierten Adamantanderivate - 54-
3.I.2.2. ^{19}F- NMR- Spektren der Oxahomoadamantane - 54-
3.I.2.3. ^{19}F- NMR- Spektren der Adamantanone und Oxahomoadamantanone - 55-
3.I.3. ^{1}H- NMR- Spektren - 56-
3.I.4. IR- Spektren - 59-
3.I.5. Massenspektren - 6I-
3.I.5.I. Massenspektren der I-substituierten und I-3-disubstituierten Adamantane - 62-
3.I.5.2. Massenspektren der Oxahomoadamantane - 63-
3.I.5.3. Massenspektren der Adamantanone und Oxahomoadamantanone - 64-
3.2. Spektren der Trifluormethylazoverbindungen - 65-
3.2.I. ^{13}C- NMR- Spektren - 65-
3.2.I.I. ^{13}C- NMR- Spektrum von Trifluormethylazoorthofluorbenzol - 68-
3.2.I.2. ^{13}C- NMR- Spektrum von Trifluormethylazo-2-6-difluorbenzol - 68-
3.2.I.3. ^{13}C- NMR- Spektrum von Trifluormethylazo-2-4-6-trifluorbenzol - 69-
3.2.I.4. ^{13}C- NMR- Spektrum von Trifluormethylazo-2-3-4-6-tetrafluorbenzol - 70-
3.2.2. ^{19}F- NMR- Spektren - 7I-
3.2.2.I. ^{19}F- NMR- Signale der Trifluormethylgruppe - 7I-

3.2.2.2. ^{19}F- NMR- Signale der am Aromaten gebundenen Fluoratome - 73-
3.2.3. ^{1}H- NMR- Spektren - 80-
3.2.4. IR- Spektren - 85-
3.2.4.I. IR- Banden des Aromatischen Systems - 85-
3.2.4.2. IR- Banden der Trifluormethylgruppe - 85-
3.2.4.3. IR- Banden der Azogruppe - 85-
3.2.5. Massenspektren - 88-
4. Präperativer Teil - 90-
4.I. Benutzte Geräte - 90-
4.2. Umsetzungen von Adamantanderivaten mit Sauerstoffdifluorid - 93-
4.2.2. Charakterisierung der Adamantanderivate -I0I-
4.3. Darstellung von Trifluormethylazoverbindungen -II6-
4.3.I. Darstellung von Trifluormethylpentafluorbenzol -II6-
4.4. Photolyse der Trifluormethylazoverbindungen -II9-
4.4.I. Photolyse von Trifluormethylazoorthofluorbenzol in verschiedenen Lösungsmitteln -II9-
4.4.2. Photolyse von Trifluormethylazoorthofluorbenzol im Vakuum -II9-
4.4.3. Photolyse der Trifluormethylazoverbindunge mit einer Quecksilberniederdrucklampe -I20-
4.4.4. Photolyse der Trifluormethylazoverbindungen mit einer Quecksilbermitteldrucklampe -I2I-
4.5. Charakterisierung der Trifluomethylazoverbindungen -I22-
5. Zusammenfassung -I28-
6. Literaturverzeichnis -I3I-

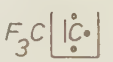
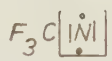
I.) Einleitung und Aufgabenstellung

In den letzten Jahren hat die Chemie des Fluors einen starken Aufschwung erfahren. Das liegt sicherlich an den breiten Anwendungsmöglichkeiten von hoch- und niedrigfluorierten Verbindungen; z.B. als Kühl- und Treibmittel, Feuerlöschmittel, Inhalationsanästhetika, oberflächenaktive Stoffe, Blutersatzstoffe (I), Polymere, Pesticide (2,3), Farbstoffe (4,5), zum Studium metabolitischer Prozesse (6,7,8) und in pharmazeutischen Produkten (9...I2).
Aus diesem Grund wurden und werden immer neue Methoden gesucht, um Fluor in organische Verbindungen einzuführen (I3...I6). Dazu gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten. Dieses sind die Einführung von Fluor in ein Molekül mit Hilfe eines Fluorierungsmittels oder die Einführung fluorierter, funktioneller Gruppen.
Zur Einführung von Fluor in organische Verbindungen gibt es eine Vielzahl von Methoden, einige der wichtigsten seien hier genannt:

- Fluorierung mit elementarem Fluor (I7...I9, siehe 2.3.)
- Fluorierung mit Metallfluoriden (20...24)
- Elektrofluorierung (25)
- Fluorierung mit Fluorwasserstoff (26...30)
- Fluorierung mit Bortrifluorid (Balz- Schiemann- Reakt.)
- Fluorierung mit Schwefeltetrafluorid und Analoga (3I)
- Fluorierung mit Hypofluoriten (siehe 2.I.)

Nach dem "Periodensystem funktioneller Gruppen" von A. Haas (32), kann man sowohl die OF- Gruppe, als auch die CF_3- Gruppe als Parafluor betrachten; d.h. Paraelement und Bezugsatom sind zueinander "isovalenzelektronisch", sie weisen also die gleiche Anzahl an Valenzelektronen auf.
Um diese zu ermitteln, spaltet man die Bindung zu Gun-

sten des Basisatoms:

Referenzatom			
Paraelement			
			

Wendet man dieses Prinzip konsequent auf Sauerstoffdifluorid bzw. Trifluormethylhypofluorit an, so kann man beide Verbindungen als Parafluor betrachten. Sauerstoffdifluorid sollte sich also in seinen Fluorierungseigenschaften ähnlich verhalten, wie Trifluormethylhypofluorit bzw. wie elementares Fluor.
Die vielen bekannten Reaktionen mit Trifluormethylhypofluorit als Fluorierungsmittel (siehe 2.2.) gaben Anlaß zum ersten Teil der vorliegenden Arbeit. Hierbei sollten die Eigenschaften des Sauerstoffdifluorids als Fluorierungsmittel an anderen als ungesättigten Systemen (siehe 2.I.) untersucht werden. Als Modellverbindungen wurden Adamantanderivate gewählt, um einen Vergleich der Eigenschaften von Sauerstoffdifluorid mit anderen Fluorierungsmitteln zu ermöglichen.

Auch zur Einführung von fluorierten Gruppen in organische Verbindungen sind einige Methoden bekannt. Die wichtigsten beschäftigen sich mit der
- Einführung von Trifluormethylgruppen (33...36, siehe 2.4.)
- Einführung von Difluormethylengruppen (37...39)
- Einführung von Trifluormethylsulfenylgruppen (40...42)
- Einführung von Trifluormethylazogruppen (siehe 2.4.)

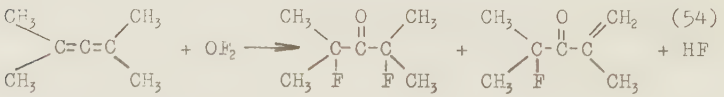
Als Standardmethode zur Darstellung von Trifluormethylaromaten dient heute meistens der Chlor- Fluoraustausch der entsprechenden Trichlormethylaromaten. Hier wird mit Fluorwasserstoff unter hohem Druck gearbeitet (43...47). Eine weitere häufig angewendete Methode ist die Umsetzung von aromatischen Carbonsäuren mit Schwefeltetrafluorid in flüssigem, wasserfreiem Fluorwasserstoff (48,49). Da diese Methoden sehr drastisch sind, können sie nicht universell angewendet werden.
In aliphatischen Verbindungen gelang de Meijere (108) die Einführung von Trifluormethylgruppen durch Kondensation von Aminen mit Trifluornitrosomethan und anschließender Photolyse unter Stickstoffabspaltung (siehe 2.6.). Diese Reaktion gelang bisher mit Aromaten mit stark elektronenziehenden Substituenten nicht (siehe 2.6.). Daher sollte im zweiten Teil dieser Arbeit die Darstellung und Photolyse der Trifluormethylazoverbindungen fluorhaltiger Aromaten versucht werden.

2.) Theoretischer Teil

2.I.) Darstellung und Reaktionen des Sauerstoffdifluorid

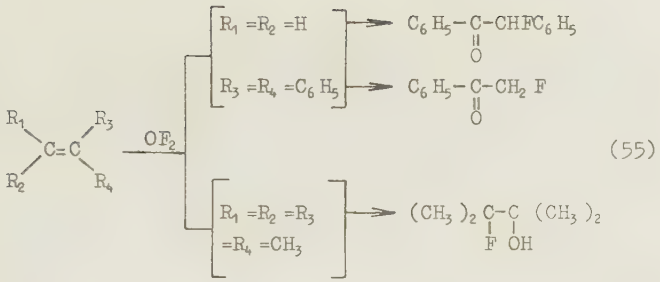
Erstmalig wurde Sauerstoffdifluorid I927 von Lebeau und und Damiens durch Elektrolyse von KF•HF in Anwesenheit von etwas Wasser dargestellt (50).
Heute benutzt man zwei Darstellungsmethoden: Durch Elektrolyse von hydratisiertem KF·3HF wird Fluor hergestellt, das schon 45% Sauerstoffdifluorid enthält. Dieses Gemisch wird durch zweiprozentige Kalilauge geleitet. Man erhält Sauerstoffdifluorid in 75%iger Ausbeute neben Sauerstoff (5I). Eine weitere Methode ist das Durchleiten von Fluor durch zweiprozentige Natronlauge. Man erhält 45% Sauerstoffdifluorid neben Sauerstoff (52).

Neben vielen Reaktionen von Sauerstoffdifluorid mit anorganischen Stoffen (53) sind nur wenige mit organischen Verbindungen bekannt.
In den Jahren I964 und 65 untersuchten Merrit und Ruff die Reaktionen von ungesättigten Verbindungen mit Sauerstoffdifluorid. Sie erhielten dabei α- Fluorketone bzw. Alkohole:

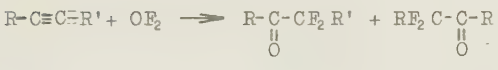


(54)

Das Entstehen dieser Produkte, wie auch das Entstehen der Produkte in dem folgenden Reaktionsschema, wurde über eine Zwischenstufe des Typs [R_2FC-R_2C-OF] erklärt.



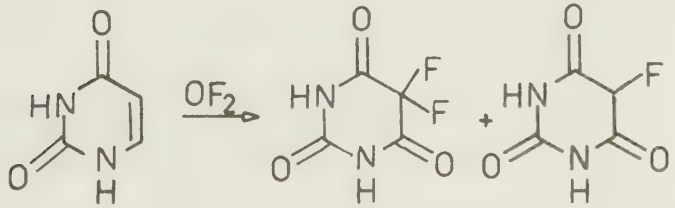
(55)



	% Ausbeute	
R=R' = C_6H_5	82	-
R=C_6H_5 R'=CH_3	69	0
R=C_2H_5 R'=CH_3	27	42
R=C_3H_7 R'=H	30	-

A. Haas und D. Kortmann erhielten bei der Umsetzung von Uracil mit Sauerstoffdifluorid erwartungsgemäß folgende Produkte:

(56)



Die Umsetzung von Hexafluorbenzol mit Sauerstoffdifluorid ergab polymere perfluoralkalische Ester (57). Photolysen von organischen Verbindungen mit Sauerstoffdifluorid ergaben immer eine Vielzahl von Additions,- Oxidations - und Substitutionsprodukten:

$$CF_3CF{=}CF_2 + OF_2 \xrightarrow{h\nu} CF_4, CF_3OF, COF_2, CF_3CF_3, CF_3CF_2CF_3 \quad (58)$$

$$CF_2ClC(O)CFCl_2 + OF_2 \xrightarrow{h\nu} CFCl_2OF + CF_2ClOF \quad (59)$$

$$CHF_3 + OF_2 \xrightarrow{h\nu} HF, CF_4, CO_2, COF_2, SiF_4 \quad (60)$$

$$CH_4 + OF_2 \xrightarrow{h\nu} CF_3OF, CO_2, HF, SiF_4, COF_2$$

Die Reaktionen von Aminen mit Sauerstoffdifluorid ergaben eine Oxidation des Stickstoffs und ein quaternäres Amin:

$$RNH_2 + OF_2 \longrightarrow 2RNH_3^+ F^- + R{-}N{=}O$$

R= $-C(CH_3)_3$

$-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_3$

$-C_2H_5$

R=N-OH (61)

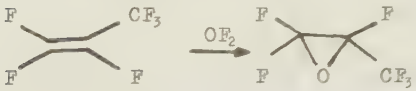
R=

$=CHCH_3$

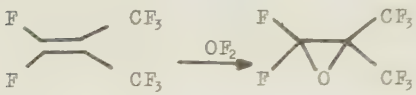
Als Zwischenstufe zur Bildung des Oxidationsproduktes wird ein Hypofluorit eines quaternären Stickstoffs postuliert:

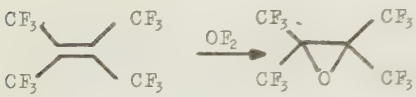
$$[\ RNH_2OF\ ]^+F^-$$

Außerdem sind noch einige Reaktionen des Sauerstoffdifluorid als Polymerisationsreagens bekannt, die alle über Epoxide ablaufen:



(22)





(23)

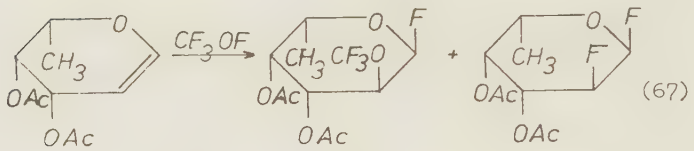
Copolymerisate

$F_2C=CF_2$, $FClC=CF_2$, $F_2C=CF-CF=CF_2$ werden durch Sauerstoffdifluoridkatalyse polymerisiert (24).

2.2.) Reaktionen des Trifluormethylhypofluorit

Der relativ kleinen Anzahl von Fluorierungsreaktionen mit Sauerstoffdifluorid stehen viele Reaktionen mit Trifluormethylhypofluorit gegenüber.

Mit ungesättigten Verbindungen reagiert Trifluormethylhypofluorit meistens unter Addition an die Doppelbindung:
Als Beispiel für die Reaktion mit ungesättigten Zuckern (65,66) sei folgende Reaktion aufgeführt, die zu zwei verschiedenen Produkten führt:



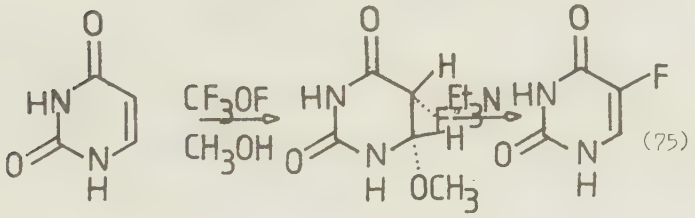
(67)

Mit Olefinderivaten (68...70) kann Trifluormethylhypofluorit sowohl unter Addition an die Doppelbindung, als auch unter Substitution reagieren, wie das folgende Beispiel zeigt:

$$Ph_2C{=}CH_2 + CF_3OF \longrightarrow Ph_2\underset{\underset{OCF_3}{|}}{C}\text{-}CH_2F + Ph_2\underset{\underset{CH_2F}{|}}{C}CH{=}CPh_2 + Ph_2CFCH_2F$$

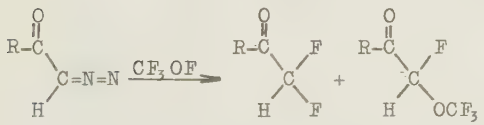
$$+ Ph_2C{=}CHF \xrightarrow{CF_3OF} Ph_2\underset{\underset{OCF_3}{|}}{C}\text{-}CHF_2 \qquad (71)$$

Auch mit Nucleosiden (72...74) sind Additionen des Trifluormethylhypofluorits an die Doppelbindung bekannt:



(75)

Mit Diazoketonen reagiert Trifluormethylhypofluorit nicht unter Addition an die Doppelbindung, sondern unter Substitution (76) wie folgendes Beispiel zeigt:

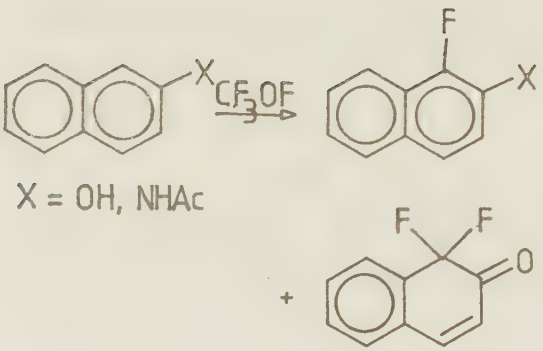


(77)

Auch mit Schiff'schen Basen finden Substitutionen statt:

$$R'N{=}C(OEt)R'' + CF_3OF \longrightarrow R'NF_2 + R''CF_2OEt \qquad (78)$$

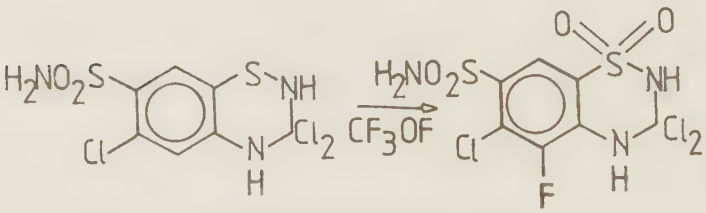
Mit aromatischen Verbindungen (79...80) reagiert Trifluormethylhypofluorit unter Substitution und unter Addition-Oxidation:



(8I)

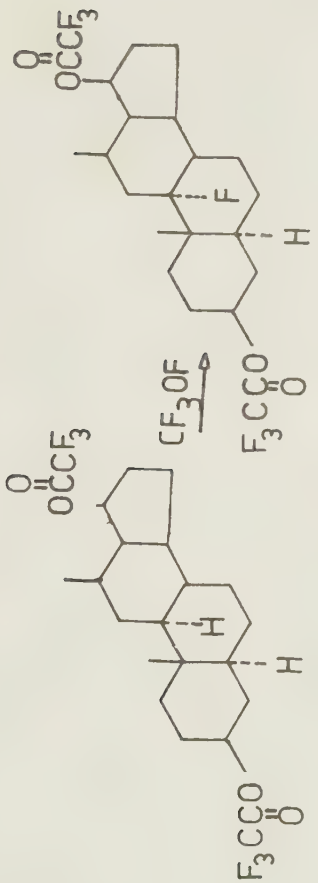
Interessant ist auch die Reaktion von Trifluormethylhypofluorit mit Trichlormethazid, die unter Substitution am Aromaten und Oxidation am Schwefel abläuft:

(82)



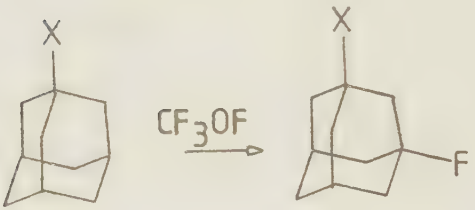
Mit gesättigten Verbindungen läuft die Reaktion von Trifluormethylhypofluorit ausschließlich unter Substitution ab.

An Steroiden (83...86) wird das Kohlenstoffatom fluoriert, das einem elektrophilen Angriff am zugänglichsten ist:



(87)

Mit Adamantanderivaten reagiert Trifluormethylhypofluorit unter Brückenkopfsubstitution eines Wasserstoffatoms gegen Fluor:



(88)

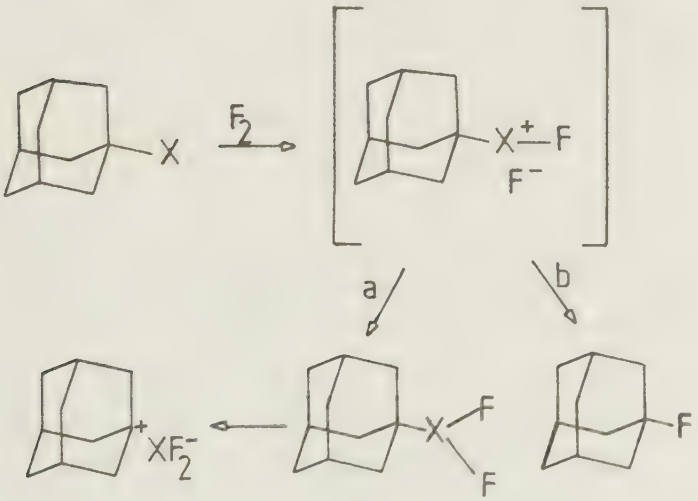
$$X = CF_3CONH, H, OH, OCOCF_3$$

Mit Thiolen findet ein Austausch der SH- Gruppe gegen Fluor statt (89).
Die Photolyse von Trifluormethylhypofluorit mit Alanin führt zu folgender Reaktion:

(90)

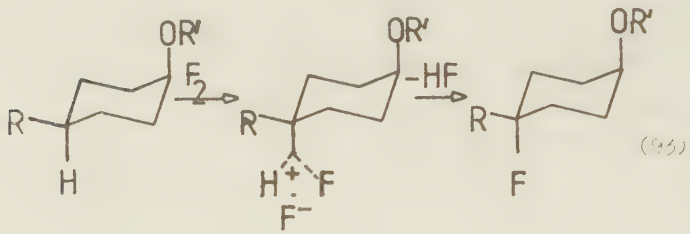
2.3.) Elektrophile Reaktionen des elementaren Fluor

Eine elektrophile Reaktion des elementaren Fluors wird nur dann verständlich, wenn man das Fluormolekül in einen positiv und einen negativ polarisierten Partner unterteilt. Inzwischen sind einige Reaktionen von elementarem Fluor als elektrophilem Reagenz bekannt. So die Umsetzung von Jod- und Bromadamantanen mit Fluor zu Fluoradamantanen (9I). Hierbei findet ein elektrophiler Angriff auf das Halogen statt:



X = Br, J

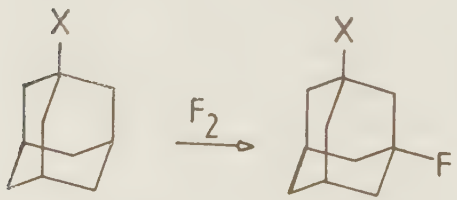
Es bildet sich im ersten Schritt ein Haloniumkation, das dann in der oben angegebenen Weise weiter reagiert. Bekannt sind auch Reaktionen, in denen durch elektrophile Substitution Wasserstoff gegen Fluor ausgetauscht wird (92).



(93)

R =Me, t-But ; R'=$COC_6H_4NO_2$ (p)

Ebenso wie Trifluormethylhypofluorit, reagiert elementares Fluor mit Adamantanderivaten unter Brückenkopfsubstitution von Wasserstoff gegen Fluor:

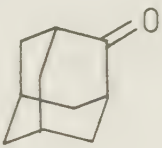


(...)

X= CF_3CONH,H

2.4.) Reaktionen von Sauerstoffdifluorid mit Adamantanderivaten

Wie schon unter I.) erwähnt sollte Sauerstoffdifluorid nach dem "Periodensystem funktioneller Gruppen" (32), ähnliche Fluorierungseigenschaften wie das Trifluormethylhypofluorit (siehe 2.2.) bzw. das elementare Fluor (siehe 2.3.) haben. Außerdem ist es ein kräftiges Oxidationsmittel (siehe 2.I.).
Daher waren bei der Umsetzung von Adamantanderivaten mit Sauerstoffdifluorid Fluorierungs,- Oxidationsfluorierungs- und Oxidationsprodukte zu erwarten.
Im folgenden werden die Umsetzungen von Sauerstoffdifluorid mit den unten angegebenen Adamantanderivaten beschrieben:



(X= H, OH, Br, CN, COOH)

2.4.I.) Umsetzung von Sauerstoffdifluorid mit Adamantan

Bei der Umsetzung von Adamantan mit Sauerstoffdifluorid konnten für alle drei oben genannten Reaktionsmöglichkeiten Produkte gefunden werden.
Als Fluorierungsprodukt entstand I- Fluoradamantan. Ohne Fluorwasserstoffänger wurden I9%, mit Natriumcarbonat als Fluorwasserstoffänger 37% des Produktes erhalten. Bei der Reaktion von Trifluormethylhypofluorit, bzw. Fluor mit Adamantan (22) entsteht als Hauptprodukt ebenfalls I- Fluoradamantan. Ferner kann man es durch

die Reaktion von I- Bromadamantan oder I- Adamantanol mit Schwefeltetrafluorid (94) und durch Halogenaustausch mit Pyridinpolyhydrogenfluorid (95) darstellen.
Als Produkt der Oxidationsfluorierung konnte I- Fluor-3-hydroxyadamantan isoliert werden, ohne Fluorwasserstoffänger in 5%, mit Natriumcarbonat in I2% Ausbeute. (Alternative Darstellungsmethoden siehe 2.4.2.)
Als Oxidationsprodukt entstand I- Adamantanol. Ohne Fluorwasserstoffänger wurden 3%, mit Natriumcarbonat 7% erhalten. I- Adamantanol kann durch die Verseifung von I- Bromadamantan erhalten werden (96,97).
Außerdem entstanden noch sekundärfluorierte Produkte und Zersetzungsprodukte, die aber nicht identifiziert werden konnten.

2.4.2.) Umsetzung von Sauerstoffdifluorid mit I- Adamantanol

Bei dieser Umsetzung konnte wahrscheinlich wegen der zu geringen Ausbeute kein reines Oxidationsprodukt beobachtet werden.
Als Hauptprodukt wurde I- Fluor-3-hydroxyadamantan isoliert. Ohne Fluorwasserstoffänger betrug die Ausbeute I7%, mit Natriumcarbonat 24%. Bei der Reaktion von I- Adamantanol mit Trifluormethylhypofluorit entsteht ebenfalls I- Fluor-3-hydroxyadamantan (88). Außerdem kann man es durch Autoxidation von I- Fluoradamantan mit Sauerstoff darstellen (98).
Als Oxidationsfluorierungsprodukt entstand mit Natriumcarbonat als Fluorwasserstoffänger I- Fluor-5-hydroxy-oxahomoadamantan in 5% Ausbeute.
Neben den hier beschriebenen Produkten entstanden noch sekundärfluorierte Produkte und Zersetzungsprodukte, die aber nicht identifiziert werden konnten.

2.4.3.) Umsetzung von Sauerstoffdifluorid mit I- Bromadamantan

Die Reaktion von Sauerstoffdifluorid mit I- Bromadamantan ergab eine große Menge von Produkten. Eine Auftrennung des Gemisches gelang nicht, lediglich das I- Brom-3-fluoradamantan konnte soweit angereichert werden, daß es identifizierbar war.

2.4.4.) Umsetzung von Sauerstoffdifluorid mit I- Adamantancarbonitril

Bei dieser Reaktion konnten wieder für alle drei Reaktionsmöglichkeiten des Sauerstoffdifluorids Beispiele gefunden werden.
Als Fluorierungsprodukt wurde I- Fluoradamantan-3-carbonitril isoliert. Die Ausbeute betrug ohne Fluorwasserstoffänger I5%, mit Natriumcarbonat als Fluorwasserstoffänger 27%.
Als Oxidationsfluorierungsprodukt wurde ohne Fluorwasserstoffänger I- Fluoradamantan-3-ol in II% Ausbeute gefunden. Es entstand wahrscheinlich durch einen elektrophilen Angriff des Sauerstoffdifluorids auf die Cyanogruppe (9I). Mit Natriumfluorid als Fluorwasserstoffänger entstand I- Fluoroxahomoadamantan-5-carbonitril in einer Ausbeute von 4%.
Als Oxidationsprodukt konnte 3- Hydroxyadamantan-I-carbonitril identifiziert werden. Ohne Fluorwasserstoffänger konnte es nicht isoliert werden, mit Natriumcarbonat betrug die Ausbeute 7%.
Neben den oben genannten Produkten entstanden noch sekundärfluorierte Produkte und Zersetzungsprodukte, die aber nicht identifiziert werden konnten.

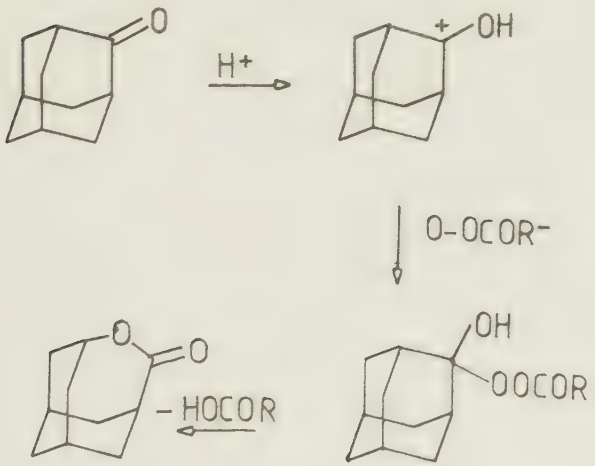
2.4.5.) Umsetzung von Sauerstoffdifluorid mit Adamantancarbonsäure

Bei der Umsetzung von Sauerstoffdifluorid mit Adamantancarbonsäure konnte nur die Entstehung von I- Fluoradamantan- 3- carbonsäure beobachtet werden. Ohne Fluorwasserstoffänger wurden I4%, mit Natriumcarbonat als Fluorwasserstoffänger I6% Ausbeute erhalten. Ein Oxidationsfluorierungs-bzw. Oxidationsprodukt konnte nicht isoliert werden.
I- Fluoradamantan-3- carbonsäure kann durch Verseifen des entsprechenden Methylesters dargestellt werden. Den Methylester erhält man durch Halogenaustausch an I- Bromadamantancarbonsäuremethylester mit Silberdifluorid (99).
Außer dem genannten Produkt entstehen bei der Reaktion von Adamantancarbonsäure mit Sauerstoffdifluorid noch sekundärfluorierte Produkte und Zersetzungsprodukte die nicht identifiziert werden konnten.

2.4.6.) Umsetzung von Sauerstoffdifluorid mit Adamantanon

Auch bei dieser Umsetzung konnten wieder für alle drei Reaktionsmöglichkeiten des Sauerstoffdifluorid Beispiele gefunden werden.
Als Fluorierungsprodukte wurden ohne Fluorwasserstoffänger 5- Fluoradamantanon (I0%), 4^{e}- Fluoradamantanon (6%), 4^{a}- Fluoradamantanon (8%) erhalten. Mit Natriumcarbonat als Fluorwasserstoffänger wurden 25% 5-Fluoradamantanon, I9% 4^{e}-Fluoradamantanon und I2% 4^{a}- Fluoradamantanon identifiziert.
5- Fluoradamantanon kann man durch die Oxidation I- Fluoradamantan mit Sauerstoff (98) darstellen.
Die beiden 5- Fluoradamantanonisomere wurden durch die Reaktion der entsprechenden Bromisomere mit Silberfluorid dargestellt (I00).

Als Oxidationsfluorierungsprodukt wurde 5- Fluoroxahomoadamantanon isoliert. Ohne Fluorwasserstoffänger betrug die Ausbeute I6%, mit Natriumcarbonat als Fluorwasserstoffänger I9%.
Als Oxidationsprodukt wurde ohne Fluorwasserstoffänger Oxahomoadamantanon in 4%-iger Ausbeute isoliert. Mit Natriumcarbonat als Fluorwasserstoffänger wurden 6% Oxahomoadamantan und 3% 5- Hydroxiadamantanon isoliert. Oxahomoadamantanone erhält man durch Bayer- Villinger-oxidation von Adamantanonen (I0I,I02).



Außer den genannten Produkten entstanden bei der Reaktion von Sauerstoffdifluorid mit Adamantanon noch Zersetzungsprodukte, die nicht identifiziert werden konnten.

Alle angegebenen Reaktionen wurden in Dichlormethan durchgeführt. Reaktionen in Pyridin führten, wie auch vom Trifluormethylhypofluorit bekannt ist, zu heftigen Explosionen. Reaktionen in Trifluoressigsäure oder Trifluoressigsäureanhydrid führten zu nicht identifizierbaren, teerartigen Produkten. Versuche mit Natriumfluorid oder Kaliumfluorid als Fluorwasserstoffänger zeigten, daß diese bei weitem weniger effektiv arbeiteten als Natriumcarbonat.

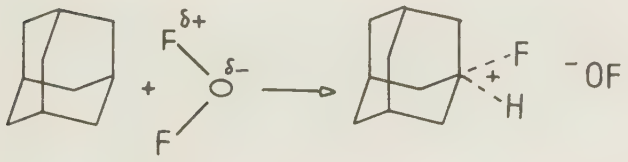
2.5.) Deutung der Ergebnisse

Wie unter 2.4.) gezeigt wurde, waren die Hauptprodukte der Reaktionen von Adamantanderivaten mit Sauerstoffdifluorid in allen Fällen die brückenkopffluorierten Verbindungen.
Als Nebenprodukte traten Oxidationsfluorierungs-und Oxidationsprodukte auf. Die identifizierten Produkte lassen sich über zwei verschiedene Reaktionsmechanismen erklären, die im folgenden diskutiert werden.

2.5.I.) Elektrophiler Reaktionsmechanismus

Wie seit einiger Zeit bekannt ist, kann das Fluor in Hypofluoriten und auch im elementaren Fluor, einen positiv polarisierten Charakter haben (8I...93). Daher ist es also zu einem elektrophilen Angriff fähig. Als einfachstes Hypofluorit sollte daher auch das Sauerstoffdifluorid elektrophil reagieren können.
Im ersten Schritt der Reaktionen des Sauerstoffdifluorid mit Adamantanderivaten erfolgt ein elektrophiler Angriff des Sauerstoffdifluorids auf ein Brückenkopfkohlenstoffatom des Adamantanderivates. Es bildet sich ein nicht klassisches Carbokation (a):

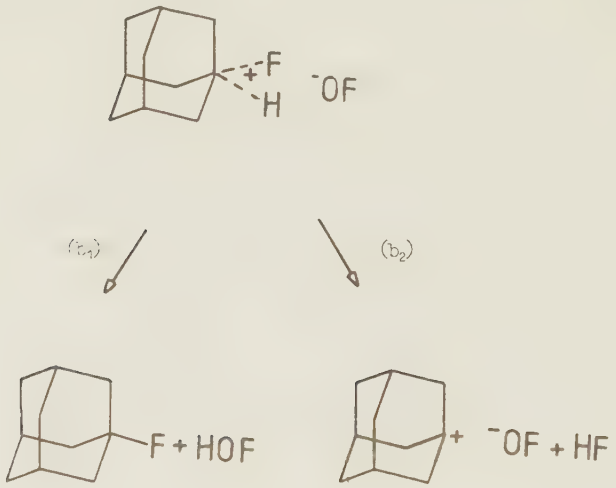
(a)



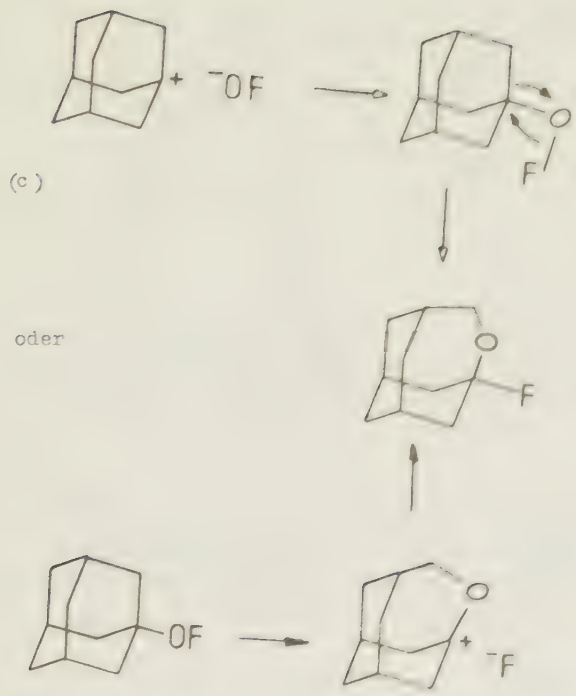
Dieses Carbokation kann nun in zwei Arten weiterreagieren (b):

b_1) Unter Bildung von Hypofluoriger Säure wird ein brückenkopffluoriertes Adamantan gebildet.

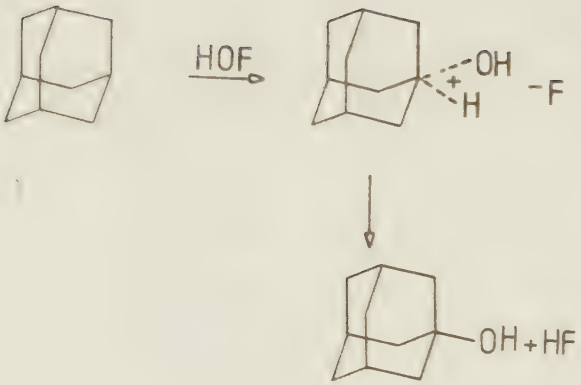
b_2) Unter Fluorwasserstoffabspaltung bildet sich ein Adamantylkation.



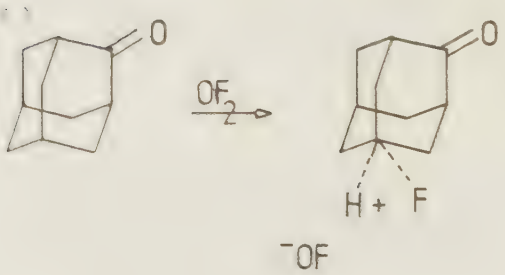
Das Adamantylkation und das O-F- Anion bilden ein Hypofluorit. Dieses Hypofluorit kann sich nun zu einem [illegible] umlagern (c).



Die im Schritt b, entstandene Hypofluorige Säure kann durch einen weiteren elektrophilen Angriff auf ein Adamantan oder ein Fluoradamantan wieder ein nicht klassisches Carbokation bilden. Dieses Carbokation reagiert dann unter Fluorwasserstoffabspaltung zu einem Alkohol (d).

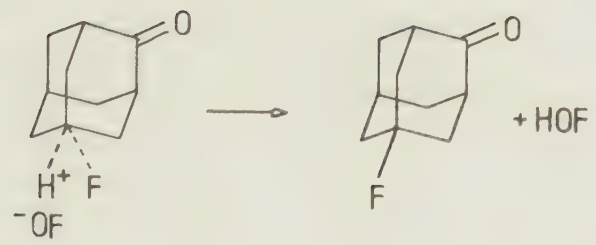


Reaktion von Sauerstoffdifluorid mit Adaman-
läuft wahrscheinlich unter elektrophilem An-
Sauerstoffdifluorids auf das Adamantanon ab (a).



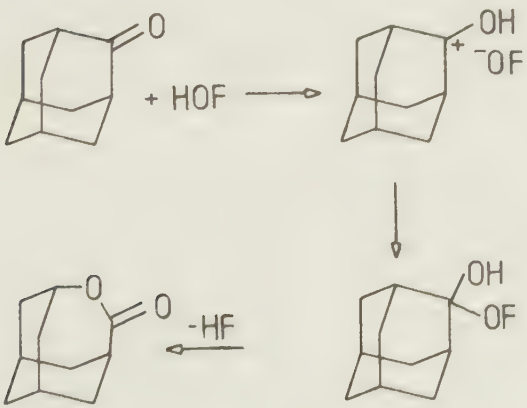
ten Schritt wird wieder Hypofluorige Säure ge-
stent ein Fluoradamantanon (c).

(b)



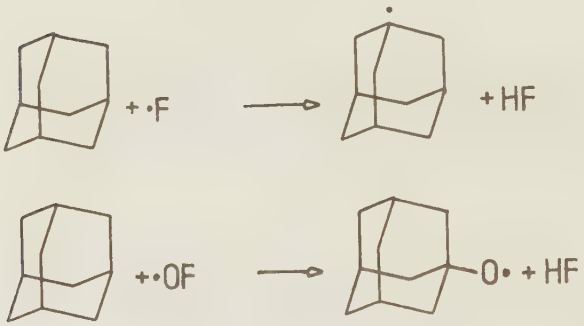
Hypofluorige Säure kann in einer Reaktion nach einem Bayer-Villinger-Oxidationsartigem Mechanismus unter Freisetzung von Fluorwasserstoff mit Adamantanon zu einem Oxahomoadamantanon reagieren (c).

(c)

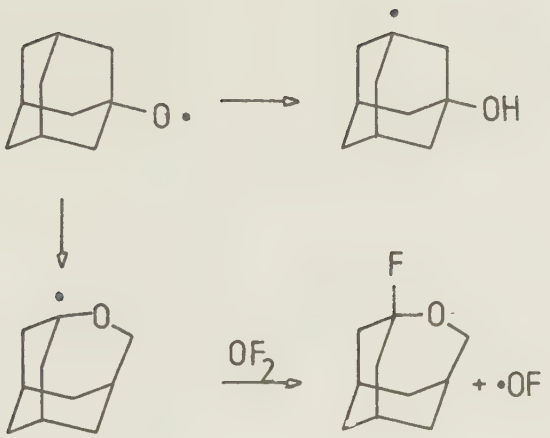


2.5.2.) Radikalischer Reaktionsmechanismus

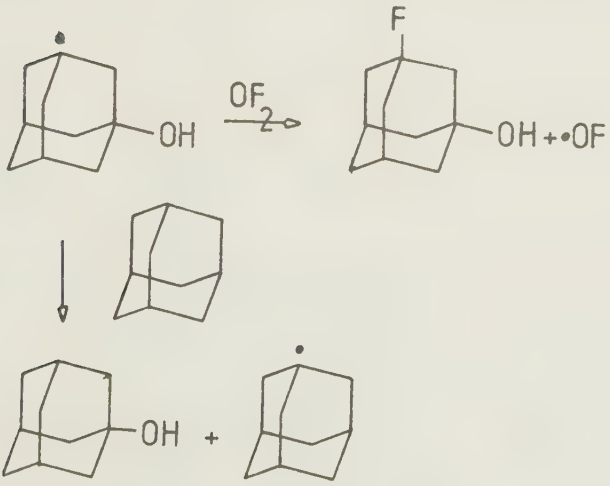
Das Sauerstoffdifluorid ist bei Raumtemperatur eine metastabile Verbindung (33). Es kann also leicht in Radikale zerfallen.
Der erste Schritt der Reaktion von Sauerstoffdifluorid mit Adamantanen ist die Bildung von F- und OF- Radikalen. Diese greifen dann das Adamantan in folgender Weise an:



Das Adamantylradikal reagiert mit weiterem Sauerstoffdifluorid zu Fluoradamantan.

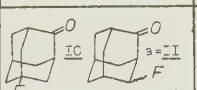
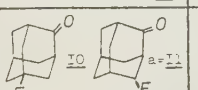
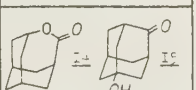


Das R-O- Radikal hat die Möglichkeit zu den oben aufgezeigten Umlagerungen und kann dann sowohl als Oxahomoadamantanylradikal (siehe oben) als auch als 3- Hydroxyadamantanylradikal (siehe unten) weiterreagieren.

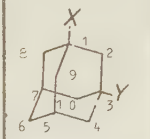
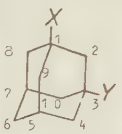
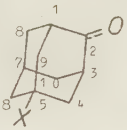
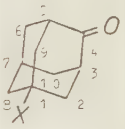
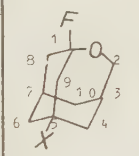
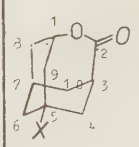
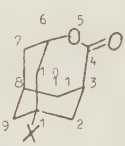


Die bevorzugte Bildung von brückenkopffluorierten Adamantanderivaten bei der Reaktion mit Sauerstoffdifluorid läßt den elektrophilen Reaktionsmechanismus wahrscheinlicher erscheinen als den Radikalischen. Bei einem rein radikalischem Reaktionsmechanismus wäre ein ungefähr gleicher Anteil an sekundärfluorierten Produkten zu erwarten(103,104).
Ferner zeigt die Verteilung der Produkte deutlich die auf Grund des "Periodensytems funktioneller Gruppen" vorher gemachte Annahme, daß Sauerstoffdifluorid ähnliche Fluorierungseigenschaften haben sollte wie Trifluormethylhypofluorit bzw. elementares Fluor. Auch die aus der großen Oxidationskraft des Sauerstoffdifluorids getroffenen Folgerungen erwiesen sich als richtig.

Uebersicht über die synthetisierten Adamantanderivate

Reaktion		Fluorierungsprod.	Oxidationsfluor.-Prod	Oxidationsprod.
	+ OF_2	1	3	2
	+ OF_2 + Na_2CO_3	1	3	2
	+ OF_2	3		
	+ OF_2 + Na_2CO_3	3	4	
	+ OF_2	5		
	+ OF_2 +Na_2CO_3	5		
	+ OF_2	6	3	7
	+ OF_2 + Na_2CO_3	6	8	7
	+ OF_2	9		
	+ OF_2 + Na_2CO_3	9		
	+ OF_2	 10 a=11 e=12	13	14
	+ OF_2 + Na_2CO_3	 10 a=11 e=12	13	 14 15 16

In der vorliegenden Arbeit wurden zum Teil von der IUPAC-Nomenklatur abweichende Namen und Nummerierungen verwendet. In der folgenden Tabelle sind die benutzten und die IUPAC- Bezeichnungen aufgeführt

benutzter Name	IUPAC- Name	benutzt	IUPAC
I-X-3-Y-Adamantan	Tricyclo-[3.3.I.I.^{3,7}]-decan-I-X-3-Y		
5-X-Adamantanon	Tricyclo-[3.3.I.I.^{3,7}]-decan-5-on-I-X		
I-Fluor-oxahomoadamantan-5-X	6-Fluor-Tricyclo-[3.3.I.I.^{3,8}]-5-oxa-undecan-I-X		
5-X-Oxahomoadamantanon	I-X-Tricyclo-[3.3.I.I.^{3,8}]-5-oxa-undecan-4-on		

2.6.) Darstellung und Reaktionen des Trifluornitrosomethan

Trifluornitrosomethan wurde 1936, durch die Fluorierung von Silbercyanid mit elementarem Fluor in Anwesenheit von Silberfluorid und Silbernitrat, von Ruff erstmals hergestellt (105):

$$AgCN + F_2 \xrightarrow[\text{verm. Druck}]{Ag_2O, AgNO_3} CF_3NO$$

1967 wurde Trifluornitrosomethan erstmals mit primären Aminen umgesetzt:

$$R\text{-}NH_2 + CF_3NO \longrightarrow R\text{-}N{=}N\text{-}CF_3 + H_2O \qquad (106)$$

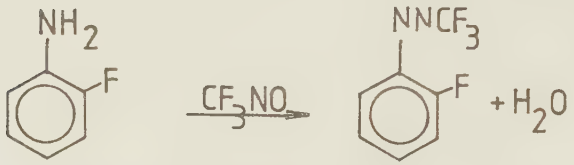
$$Ar\text{-}NH_2 + CF_3NO \longrightarrow Ar\text{-}N{=}N\text{-}CF_3 + H_2O \qquad (107)$$

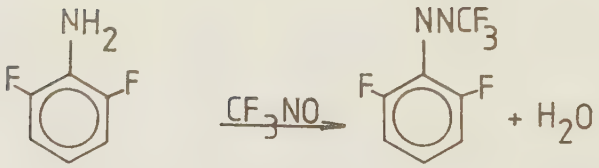
Die präperative Bedeutung der Trifluormethylazoverbindungen wurde lange Zeit nicht erkannt. 1979 gelang es de Meijere aus aliphatischen Trifluormethylazoverbindungen photolytisch Stickstoff abzuspalten und so zu den entsprechenden Trifluormethylverbindungen zu gelangen:

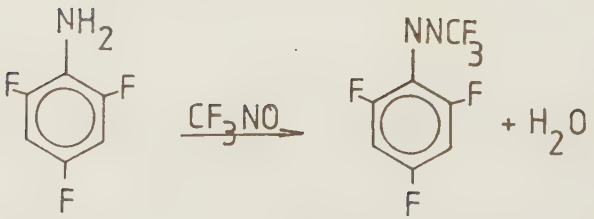
$$R\text{-}N{=}N\text{-}CF_3 \xrightarrow{h\nu} R\text{-}CF_3 + N_2 \qquad (108)$$

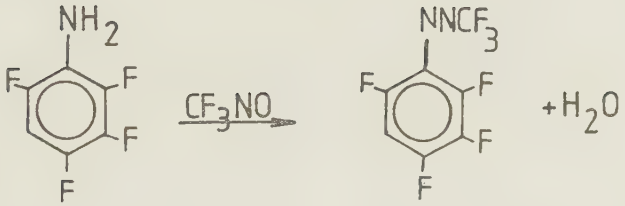
Außerdem wurden Methoden zur Zurückführung der Trifluormethylazogruppe in ein Amin und zum Austausch dieser Gruppe gegen Wasserstoff aufgezeigt (109).
Die photolytische Sticktoffabspaltung aus aromatischen Trifluormethylazoverbindungen mit stark elektronenziehenden Substituenten gelang bisher nicht; daher erschien es

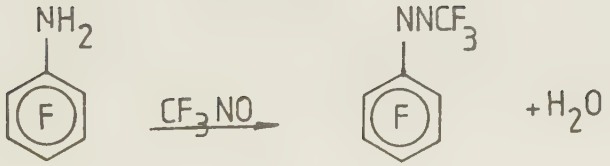
wünschenswert, einige fluorierte Aniline mit Trifluornitrosomethan umzusetzen und die entstehenden Produkte zu photolysieren. Folgende Reaktionen wurden durchgeführt:











Die Umsetzung des Monofluoranilin mit Trifluornitrosomethan verlief glatt in hohen Ausbeuten. Bei den höher substituierten Anilinen sank die Ausbeute an Trifluormethylazoverbindung rapide wie man im folgenden Diagramm sehen kann:

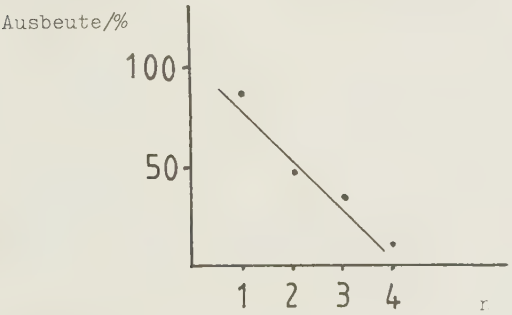
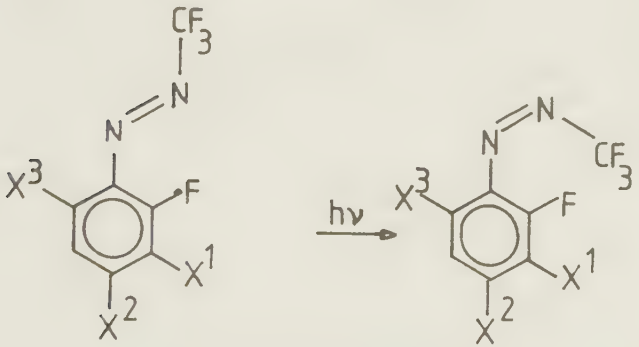


Diagramm I

Die Reaktion von Pentafluoranilin mit Trifluornitrosomethan ergab eine solche Menge an Produkten, daß eine präperative Trennung nicht möglich war. Eine GC- MS-Kopplung zeigte, daß das Gemisch zwei Substanzen enthielt, die das Massenspektrum des Trifluormethylazopentafluorbenzols ergaben, aber verschiedene Retentionszeiten hatten. Es handelt sich hierbei um das cis- und das trans- Isomere des Trifluormethylazopentafluorbenzols. Das erhärtet die Aussage, daß bei der Photolyse der restlichen Trifluormethylazoverbindungen tatsächlich eine Isomerisierung (siehe nächstes Kapitel) stattfindet. Die beiden Isomere fallen im Verhältnis 10:2 an, so daß die Vermutung nahe liegt, daß auch hier bevorzugt das trans- Isomere gebildet wird.

2.7.) Photolyse der Trifluormethylazoverbindungen

Aliphatische Trifluormethylazoverbindungen spalten bei Bestrahlung in hochviskosen Lösungsmitteln, wie Hexadecan, in einer Käfigrekombinationsreaktion, unter Bildung von Trifluormetylverbindungen, Stickstoff ab (I08, siehe2.6.).
Dagegen gelang diese Reaktion mit aromatischen Trifluormethylazoverbindungen mit stark elektronenziehenden Substituenten nicht (I09). Daher sollten die dargestellten Trifluormethylazoverbindungen photolysiert werden.
Die in einem Rayonet Photoreaktor mit 300 nm Quecksilberniederdrucklampen durchgeführten Photolysen ergaben Isomerisierungen. Aus der trans- Verbindung entstand die cis- Verbindung:



X= H oder F

Die Photolyse wurde in Quarz- NMR- Röhrchen durchgeführt und über ^{19}F- NMR- Spektroskopie verfolgt. Die folgende Graphik zeigt die Menge an entstandenem cis-Produkt in Abhängigkeit von der Zeit:

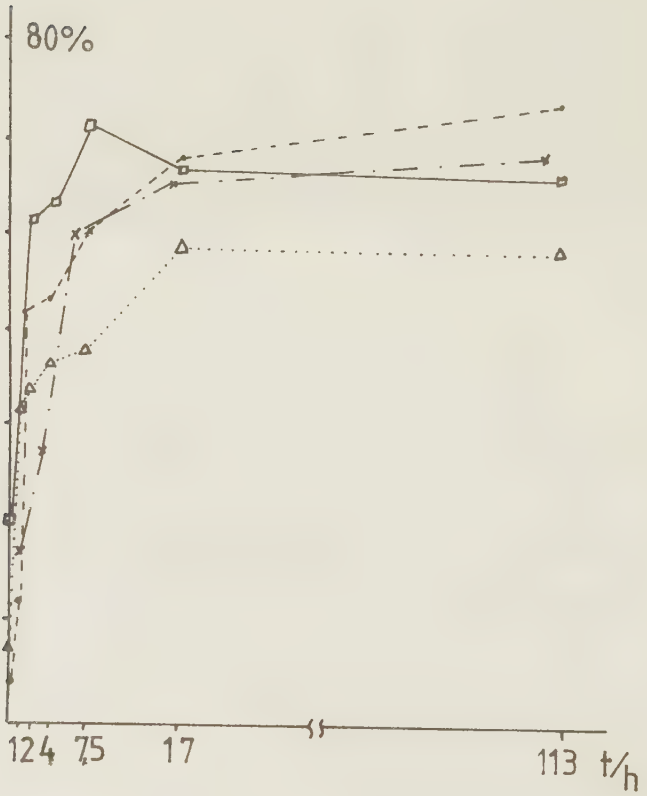


Diagramm 2

Im Diagramm 2 ist die Menge an entstandenem cis- Trifluormethylazoprodukt in Prozent gegen die Photolysezeit in Stunden aufgetragen. für die verschiedenen Produkte wurden folgende Symbole benutzt:

Trifluormethylazoorthofluorbenzol •
Trifluormethylazo 2,6- difluorbenzol ×
Trifluormethylazo 2,4,6,- trifluorbenzol ▲
Trifluormethylazo 2,3,4,6- tetrafluorbenzol ◘

In anderen Lösungsmitteln bzw. im Vakuum durchgeführte Photolysen des Trifluormethylazoorthofluorbenzols ergaben, wie aus dem folgenden Diagramm zu sehen ist, bei weitem schlechtere Ausbeuten.

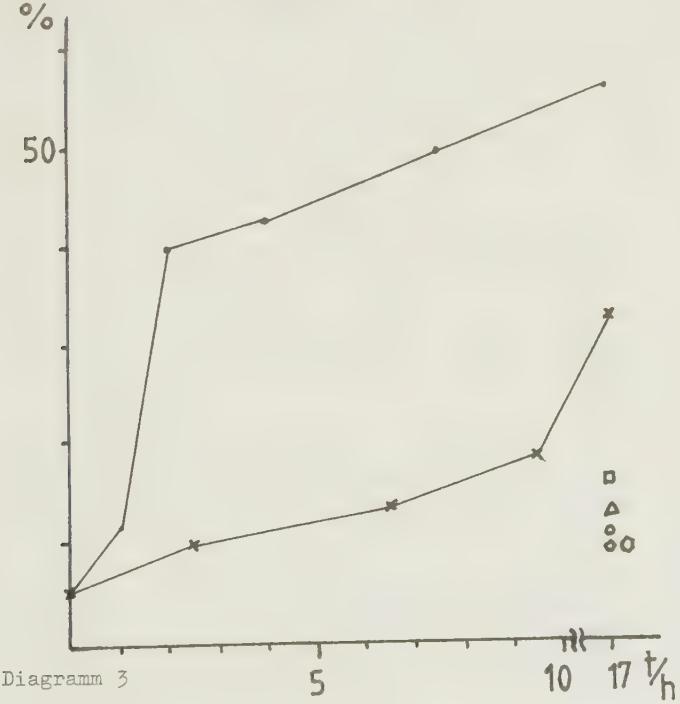


Diagramm 3

Im Diagramm 3 wurde die Menge an entstandenem cis- Trifluormethylazoorthofluorbenzol in Abhängigkeit von der Zeit und vom Lösungsmittel aufgetragen. Für die verschiedenen Lösungsmittel wurden folgende Symbole benutzt:

n- Pentan	△
Aceton	○
Dichlormethan	□
Toluol	⬡
Diäthylenglykol	⬠
Hexadecan	•
Vakuum	×

Bei der Bestrahlung der cis-trans Gemische mit einer Quecksilbermitteldrucklampe wurde ein Rückgang des Anteiles an cis- Produkt festgestellt. Das Diagramm 4 zeigt den Anteil an cis- Produkten in Abhängigkeit von der Photolysezeit. Für die verschiedenen Produkte wurden die gleichen Symbole benutzt wie in Diagramm 2.

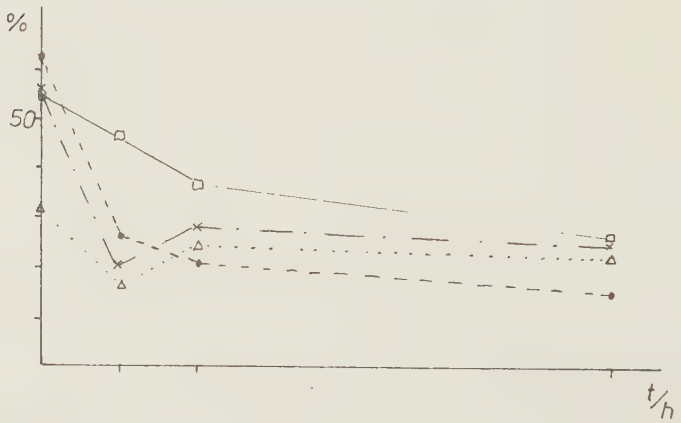
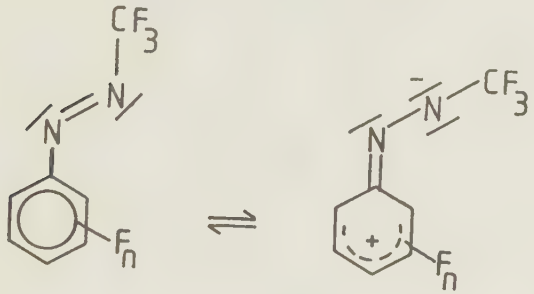
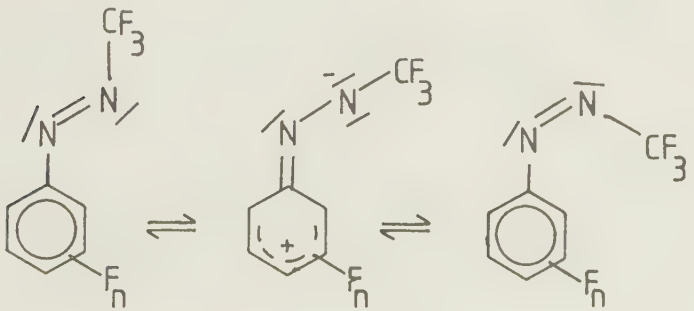


Diagramm 4

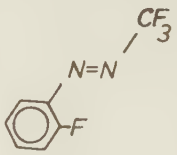
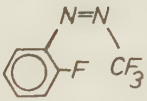
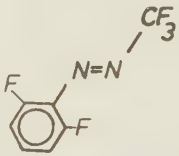
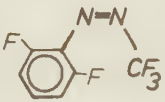
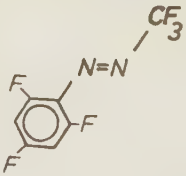
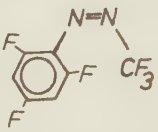
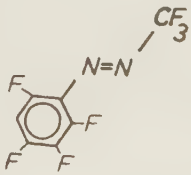
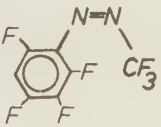
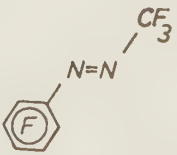
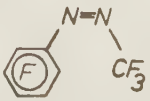
Wie aus den vorausgehenden Ausführungen zu sehen ist, findet bei der Photolyse der fluorsubstituierten Trifluormethylazobenzole keine Stickstoffabspaltung sondern eine Isomerisierung statt. Das ist auf die elektronenziehende Wirkung des Fluors zurückzuführen, durch die folgende Mesomeriemöglichkeit gefördert wird:



Die Stickstoff-Kohlenstoffbindung wird gestärkt, während die Rotationsbarriere der Stickstoff-Stickstoffbindung erniedriegt wird und dadurch die Isomerisierung erleichtert. Dafür spricht auch, daß der cis- Anteil ohne Photolyse bei der am höchsten fluorsubstituierten Verbindung am größten ist. Für die Isomerisierung ist folgender Mechanismus denkbar:



Uebersicht über die Trifluormethylazoverbindungen

 I6	 21
 I7	 22
 I8	 23
 I9	 24
 20	 25

3.) Spektroskopischer Teil

3.I.) Spektren der Adamantanderivate

3.I.I.) ^{13}C- NMR- Spektren

Das Adamantan selbst ist ein Molekül von hoher Symmetrie, das im ^{13}C- NMR- Spektrum nur zwei Signale ergibt. Für die Brückenkopfkohlenstoffatome bei 28,5 ppm und für die Methylenkohlenstoffatome bei 37,9 ppm (II0).
Die chemischen Verschiebungen für substituierte Adamantane kann man über die sogenannten Substituenteneffekte errechnen (III). In der folgenden Tabelle sind die Substituenteneffekte für die in dieser Arbeit auftretenden Substituenten brückenkopfsubstituierter Adamantane angegeben.

	Substituenteneffekte				(II2)
	α	ß	γ	δ	
F	64	5	3	-I,8	
OH	39,4	7,5	2,3	-I,7	
Br	38	II,6	4,I	-2,I	
COOH	I2	0,8	-0,6	-I,4	
CN	I.8	2.3	-I,5	-I,9	

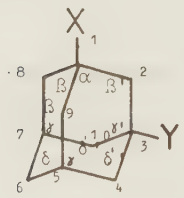
3.I.I.I.) ^{13}C- NMR- Spektren der I- und I-3- disubstituierten Adamantane

Durch Brückenkopfsubstitution wird die Symmetrie der Adamantane verringert. Im ^{13}C- NMR- Spektrum sind daher mehr Signale zu erwarten als in dem des unsubstituierten Adamantans.

In I- substituierten Adamantanen sind vier Signale zu erwarten. Und zwar eins für den α- Kohlenstoff, eins für die ß- Kohlenstoffe, eins für die ɣ- Kohlenstoffe und eins für die δ- Kohlenstoffe.

Bei I-3- Brückenkopfdisubstitution wird sofern es sich um verschiedene Substituenten handelt, die Symmetrie noch weiter verringert. Im ^{13}C- NMR- Spektrum sind sieben Signale zu erwarten; und zwar eins für den α-Kohlenstoff, eins für den ß- Kohlenstoff, eins für die ß- Kohlenstoffe, eins für den ɣ- Kohlenstoff, eins für die ɣ- Kohlenstoffe, eins für die δ- Kohlenstoffe und eins für den δ- Kohlenstoff.

Für die dargestellten Adamantanderivate wurden die aus der folgenden Zeichnung ersichtlichen Bezeichnungen für die Kohlenstoffatome gewählt:



X= F, Y=H =1
X=OH, Y=H =2
X= F, Y=OH =3
X= F, Y=Br =5
X= F, Y=CN =6
X=CN, Y=OH =7
X= F, Y=COOH =9

In der folgenden Tabelle sind die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten der oben genannten Adamantanderivate aufgeführt:

Verb. \ C	T	2	3	4	5	6	7	8	9	10	weitere
1 exp.δ	92,4	42,7	31,4	35,8	31,4	35.8	31,4	42,7	42,7	35,8	
J	183	17,8	10		10		10	17,8	17,8		
Lit.δ	92,4	42,7	31,4	35,9	31,4	35,9	31,4	42,7	42,7	35,9	(113)
J	184	17,8	10,6		10,6		10,6	17,8	17,8		
2 exp.δ	68	45,3	30,6	36	30,6	36	30,6	45,3	45,3	36	
Lit.δ	67,9	45,3	30,8	36,1	30,8	36,1	30,8	45,3	45,3	36,1	(112)
3 exp.δ	93,3	50,2	71	43,6	31,2	34,3	31,2	41,3	41,3	43,6	
J	186	17,2	11,4		11,4		11,4	19	19		
err.δ	94,8	50,4	70,9	43,6	33,8	34,4	33,8	41,2	41,2	43,6	
J*	184	17,8	10,6		10,6		10,6	17,8	17,8		
5 exp.δ	92	53,6	62,1	47,3	33,3	34,8	33,3	40,7	40,7	47,3	
J	188,8	20,9	11		10,4		10,4	17	17		
Lit.δ	92,2	53,8	62	47,3	33,3	34,2	33,3	40,9	40,9	47,3	(113)
J	188,7	20	10,8		9,6		9,6	16,8	16,8		
6 exp.δ	92,4	44,5	33,8	38,6	30,3	34,1	30,3	41,3	41,3	38,6	123,2 CN
J	180,5	21	7,6		9,5		9,5	19	19		
err.δ	91	45,2	33,3	38,4	30	34,2	30	42	42	38,4	124,9
J*	184	17,8	10,6		10,6		10,6	17,8	17,8		
7 exp.δ	32,3	46,8	66,9	43,6	29,5	34,2	29,5	38,6	38,6	43,6	123.8 CN
err.δ	32,6	47,7	66,4	43,5	29,3	34,3	29,3	38,5	38,5	43,5	124,9
9 exp.δ	92	43,3	43,31°	37,3	30,7	34,7	30,7	41,7	41,7	37,3	182,1 COOH
J	183	19,1			11,4		11,4	17,2	17,2		
err.δ	91,9	43,7	43,5	36,9	30,9	34,7	30,9	41,5	41,5	36,9	183,8 COOH
J*	184	17,8	10,6		10,6		10,6	17,8	17,8		

J* = C-F- Kopplungskonstanten des 1- Fluoradamantans

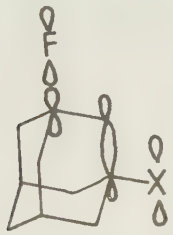
Die in der vorangegangenen Tabelle angegebenen errechneten Werte für die chemischen Verschiebungen wurden aus den unter 3.I.I.) angegebenen Substituenteneffekten errechnet. Die Additivität dieser Substituenteneffekte trifft aber nur dann streng zu, wenn keine Wechselwirkung der Substituenten untereiander besteht und sich die Geometrie des Moleküls nicht ändert (II2).
In der folgenden Tabelle sind die Nichtadditivitäten der synthetisierten I-3- disubstituierten Adamantane zusammengestellt:

C	α	ß'	ß	ɣ'	ɣ	δ'	δ
Verb.							
3	-I,5	0,2	0,I	0,I	-2,6	0	-0,I
5	-4,3	-0,5	-0,4	-7,2	-2,2	-0,2	0,5
6	I,4	-0,7	-0,7	0,5	0,3	0,2	-0,I
7	0,3	-0,9	0,I	0,5	0,2	0,I	-0,I
9	0,I	-0,4	0,2	-0,2	-0,2	0,4	0

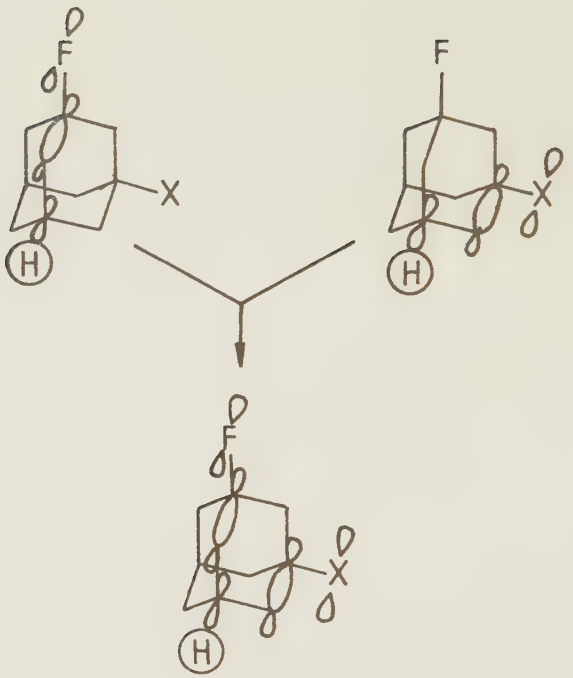
(II3)

Im Allgemeinen nimmt man bei chemischen Verschiebungen in der ^{13}C- NMR- Spektroskopie Toleranzen von I ppm an (I47), so daß bei den vorliegenden Verbindungen (siehe Tabelle) nur bei den α- und ɣ- chemischen Verschiebungen echte Nichtadditivitäten auftreten; und diese auch nur wenn Y= OH oder Br ist.
Eine Erklärung dafür kann eine von H. Duddeck auf I-3-di-equatoriale Wechselwirkungen angewendete Theorie (I48...I52) bieten.
Betrachtet man die I-3- disubstituierten Adamantane, so kann man feststellen, daß die Substituenten der ɣ- Kohlenstoffatome antiperiplanar angeordnet sind.

Diese Anordnung in einer charakteristischen W- Form läßt, wenn mindestens einer der Substituenten freie Elektronenpaare zur Verfügung hat, eine n-σ^*- Wechselwirkung zu, die als Hyperkonjugation bezeichnet wird.
Im folgenden soll versucht werden dieses Konzept der Hyperkonjugation auf I-3- brückenkopfsubstituierte Adamantane anzuwenden und damit die in der vorhergehenden Tabelle angegebenen Nichtadditivitäten zu erklären.



In der obigen Zeichnung ist die für die Nichtadditivitäten am α- Kohlenstoffatom verantwortliche n-σ^*- Wechslwirkung verdeutlicht. Diese Hyperkonjugation bewirkt eine höhere Elektronendichte am α-Kohlenstoffatom, führt also zu erhöhter Abschirmung und demnach zu einer Hochfeldverschiebung gegenüber dem erwarteten Wert. Wie man aus der vorhergehenden Tabelle ersehen kann, sind tatsächlich, wie zu erwarten, für die Adamantanderivate mit γ- Substituenten mit freien Elektronepaaren beträchtliche Hochfeldverschiebungen zu verzeichnen.
Die großen Nichtadditivitäten an den unsubstituierten γ- Kohlenstoffatomen sind ebenfalls auf eine Hyperkonjugation zurückzuführen, nur daß sich hier diese Möglichkeit mit dem I-und dem 3- Substituenten bietet.
Das soll durch die folgende Zeichnung verdeutlicht werden:



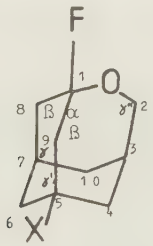
Die Nichtadditivität am Kohlenstoffatom ist tatsächlich dann besonders groß, wenn sowohl der 1- als auch der 3- Substituent freie Elektronenpaare zur Verfügung haben (siehe vorhergehende Tabelle).

Auf die gleichen Gründe kann man die Veränderungen der C-F- Kopplungskonstanten der untersuchten Verbindungen, die in der folgenden Tabelle angegeben werden, zurückführen:

ΔJ	α	ß	ß'	ɣ	ɣ'
Verb.					
3	2	I,2	-0,6	0,8	0,8
5	4,8	-0,8	3,I	-0,2	0,4
6	-3,5	I,2	3,I	-I	-2,7
9	-I	-0,6	I,3	0,8	-

3.I.I.2.) ^{13}C- NMR- Spektren der Oxahomoadamantane

Bei I-5- disubstituierten Oxahomoadamantanen ist die Symmetrie soweit erniedrigt, daß für jedes Kohlenstoffatom ein eigenes Signal zu erwarten ist. In der folgenden Zeichnung werden die hier für die Kohlenstoffatome benutzten Bezeichnungen aufgeführt:



X=OH = 4
X-CN = 8

In der folgenden Tabelle sind die chemischen Verschiebungen und die C-F- Kopplungskonstanten der dargestellten Oxahomoadamantane zusammengestellt. Die chemischen Verschiebungen wurden durch Addition der Substituenteneffekte (siehe 3.I.I.) zu den Grundwerten für Oxahomoadamantan (II4) errechnet.

C		Verb.	4 exp.	4 err.	9 exp.	9 err.
I	δ		II5	I38	II3,3	I34,6
	J		207	I84*	206	I84*
2	δ		70,9	75,6	69,8	75,4
	J		II	I0,6*	7,6	I0,6*
3	δ		34,2	34,9	32,2	3I,I
4	δ		44,5	43,4	38,6	38,2
5	δ		68,3	69,2	30,2	3I,6
	J		I5,7	I0,6*	II,4	I0,6*
6	δ		43,2	4I,I	37,7	35,9
7	δ		28,5	32,I	25,7	28,3
	J		I2,6	I0,6*	I3,4	I0,6*
8	δ		4I,4	40,3	40,2	40,I
	J		23,5	I7,8*	22,9	I7,8*
9	δ		49,4	49,5	44,5	44,3
	J		23,5	I7,8*	30,5	I7,8*
I0	δ		33,8	34,2	34,3	34
$C_{C:}$					I23,7	I25

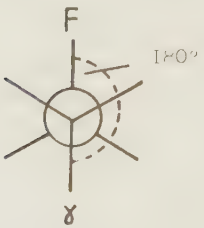
C-F- Kopplungskonstanten des I-Fluoradamantans.

Auch hier treten Nichtadditivitäten auf, die in der folgenden Tabelle zusammengefaßt sind:

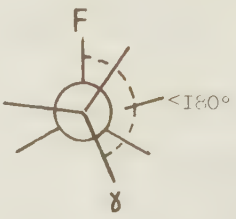
C	Verb.	4	8
I		-23	-2I,3
2		- 4,7	- 5,6
3		- 0,7	I,I
4		I,I	0,4
5		- 0,9	- I,4
6		I,I	I,8
7		- 3,6	- 2,6
8		I,I	0,I
9		- 0,I	0,2
IO		- 0,4	0,3

Wie man deutlich sehen kann, sind die Nichtadditivitäten der Oxahomoadamantane deutlich größer als die der I-3- disubstituierten Adamantane. Das hat verschiedene Gründe: Die außerordentlich hohe Hochfeldverschiebung der Signale der α- Kohlenstoffatome hat seinen Grund in der n-σ^*- Wechselwirkung des Fluoratoms mit dem am gleichen Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoffatom (I47,I53):

Dadurch wird die Elektronendichte am α-Kohlenstoffatom erhöht, was eine höhere Abschirmung, also eine Hochfeldverschiebung des Kohlenstoffatoms bewirkt. Dazu kommt für X=OH noch die unter 3.I.I.I. diskutierte Hyperkonjugation, die aber sicher nur eine untergeordnete Rolle spielt.
Die Nichtadditivitäten der anderen Kohlenstoffatome haben verschiedene Gründe:
a) Bei den γ- Kohlenstoffatomen die vorher diskutierte Hyperkonjugation, die allerdings durch die Veränderung der Winkel gegenüber dem Adamantangerüst abgeschwächt wird.
b) Die Substituenteneffekte sind für das Adamantangerüst berechnet worden, sie sind also bei Anwendung auf ein Homoadamantangerüst von vorne herrein mit einem Fehler behaftet.
c) H. Duddeck und H. Klein fanden heraus, daß die Substituenteneffekte der γ- Kohlenstoffatome für Adamantane und Homoadamantane um so kleiner werden, je kleiner der Torsionswinkel zwischen α- Substituenten und γ- Kohlenstoff ist (154):



Adamantan



Homoadamantan

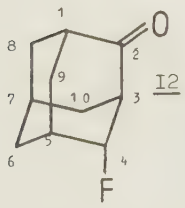
Die für die Nichtadditivitäten genannten Erklärungen lassen sich auch für die aus der folgenden Tabelle zu entnehmenden Veränderungen der C- F- Kopplungskonstanten gegenüber dene des I-Fluoradamantans ΔJ_1 und zu denen der I-3- disubstituierten Adamantane ΔJ_2, anführen.

Verb.	C	α	ß	ß'	ɣ	ɣ'	ɣ''
4	$-\Delta J_1$	23	5,7	5,7	2,6	5,I	0,4
	ΔJ_2	2I	6,3	4,5	I,2	4,3	-
8	ΔJ_1	22	5,I	I2,7	2,8	0,8	-3
	ΔJ_2	25,5	3,9	II,5	3,9	3,8	-

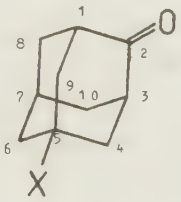
3.I.I.3.) ^{13}C- NMR- Spektren der Adamantanone und Oxahomoadamantanone

Die ^{13}C- NMR- Spektren substituierter Adamantanone (II2) und Oxahomoadamantanone(II4) sind bereits gut untersucht worden.

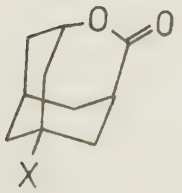
Im Spektrum der 5- Substituierten Adamantanone sind sieben Signale zu beobachten, in dem der 4- substituierten zehn. Im 5- Fluoroxahomoadamantan sind ebenfalls zehn Signale zu erwarten. Die für die Kohlenstoffatome benutzten Bezeichnungen sind den folgenden Zeichnungen zu entnehmen:



I2



X= F = I0
X=OH = I5



X= H = I1
X= F = I3

C / Verb.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
10	exp.δ	47,1	214,1	47,1	42,1	90,7	41,9	30,5	37,9	42,1	37,9	
	J	9,5		9,5	21	184	17,2	9,6		21		
	err.δ	44,9	214,8	44,9	44,2	91,6	42,3	30,6	37,4	44,2	37,4	
	J*	10,6		10,6	17,8	184	17,8	10,6		17,8		
12	exp.δ	45,1	212,5	52,4	92,1	51,6	30	26,4	38,7	30,7	33,8	
	J		9,5	19	184	17,1				9,5		
	Lit.δ	46,2	212,7	52,6	92,2	51,8	30,1	26,6	38,9	30,9	33,9	(115)
	J		9,4	19,2	184	18,4				9,8		
13	exp.δ	74,1	176,7	41,1	36,2	90,4	39,8	31,2	34,4	41,4	29,5	
	J	13,4		9,5	22,9	181,2	17,2	7,6		21		
	err.δ	75	177	43	36	90	39	29	34	41	29	
	J*	10,6		10,6	17,8	184	17,8	10,6		17,8		
14	exp.δ	73,1	178,9	41,2	30,9	25,8	33,7	25,8	35,7	35,7	30,9	
	Lit.δ	73,1	178,7	41,3	31	25,8	33,7	25,8	35,8	35,8	31	(114)
15	exp.δ	46,9	216,9	46,9	44,9	67,1	43,9	29,7	38,1	44,9	38,1	
	err.δ	49,2	214,9	49,2	46,7	67	43,8	29,9	37,5	46,7	37,5	

J* = C-F- Kopplungskonstanten des 1- Fluoradamantans

Die vorangegangene Tabelle enthält die chemischen Verschiebungen und die C-F- Kopplungskonstanten der dargestellten Adamantanon- und Oxahomoadamantanonderivate. Die errechneten chemischen Verschiebungen wurden mit Hilfe der Substituenteneffekte (II2) aus den Grundkörpern (II3,II5) errechnet.

3.I.2.) ^{19}F- NMR- Spektren

3.I.2.I.) ^{19}F- NMR- Spektren der I- substituierten und der I-3- disubstituierten Adamantanderivate

Die ^{19}F- NMR- Signale von an tertiären Kohlenstoffatomen gebundenen Fluoratomen liegen im Bereich von - I20 bis -I60 ppm (II6). In der folgenden Tabelle sind die chemischen Verschiebungen für die dargestellten I- substituierten und die I- 3- disubstituierten Adamantanderivate aufgeführt. Kopplungen traten nicht auf.

Verb.	$\delta_{exp.}$	$\delta_{lit.}$	
I	-I27,8	-I28	(II3)
3	-I32,5		
5	-I3I,6	-I3I,6	(II3)
6	-I33,6		
9	-I32,6	-I32,8	(II7)

3.I.2.2.) ^{19}F- NMR- Spektren der Oxahomoadamantane

Die ^{19}F- chemischen Verschiebungen der 5- substituierten I- Fluoroxahomoadamantane liegen bei erstaunlich niedrigem Feld; nämlich bei -90 ppm für das I- Fluoroxahomoadamantan-5-carbonitril und bei -89.I ppm für das I- Fluoroxahomoadamantan-5-ol. Diese hohe Tieffeldverschiebung ist sicher auch auf die unter 3.I.I.2. diskutierte n-σ- Wechselwirkung zwischen Fluor und Sauerstoff zurückzuführen, die zu einer Entschirmung des Fluoratoms führt.

3.I.2.3.) ^{19}F- NMR- Spektren der Adamantanon-und Oxahomo-adamantanonderivate

Die ^{19}F- chemische Verschiebung des an einem tertiärgebundenen Kohlenstoffatom gebundenen Fluoratoms ist, durch den Einfluß der Ketogruppe, im Adamantanon bei höherem Feld zu erwarten als bei dem entsprechenden Adamantan. Die chemischen Verschiebungen der an einem sekundär gebundenen Kohlenstoff befindlichen Fluoratome liegen im Bereich von -I65 bis -I80 ppm (II6). Außerdem sollten sie durch das geminale Wasserstoffatom mit einer Kopplungskonstante von ca. 50 Hz aufspalten (II6,II8).
Die ^{19}F- chemische Verschiebung des an einen tertiären Kohlenstoff gebundenen Fluoratoms im Oxahomoadamantanon ist auf Grund des in den Ring eingebauten Sauerstoffs, bei niedrigerem Feld zu erwarten ,als die des entsprechenden Adamantanons.
Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der dargestellten Adamantanone und Oxahomoadamantanone sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Verb.	δ	J
I0	-I40,3	
II	-I70,2	5I,2
I2	-I78,2	54,9
I3	-I3I,6	

3.I.3.) ^{1}H- NMR- Spektren

Die ^{1}H- NMR- Spektren der dargestellten Adamantan- und Adamantanonderivate sind naturgemäß sehr kompliziert. Da es sich durchweg um Mehrspinsysteme höherer Ordnung handelt, soll auf die Zuordnung der Signale verzichtet werden. Im folgenden werden die Bereiche von Peakgruppen angegeben:

Verb.	$\delta_{exp.}$		$\delta_{err.}$		
I	I,82	6 H	I,83	6 H	(II9)
	2,2	3 H	2,22	3 H	
	I,63	6 H	I,62	6 H	
2	I,65	I2 H	I,64	I2 H	(II9)
	2	I H	2	I H	
	2,I5	3 H	2,I2	3 H	
3	I,3	2 H	I,34	2 H	(II9)
	I,6...I,9	IO H	I,72	4 H	
			I,84	2 H	
			I,89	4 H	
	2,I	I H	I,3...2	OH	
	2,3	2 H	2,I	2 H	
4	I ...2,5	I3 H			
	4	2 H			
6	I,[illegible]...2,2	I2 H			
	2,3	2 H			

Verb.	$\delta_{exp.}$		$\delta_{err.}$		
7	I,6...2	IO H			
	2,3...4	4 H			
	2,45	I H			
8	I ...2,3	I2 H			
	4	2 H			
9	I,6...2	IO H	I,9	2 H	(II9)
			I,89	2 H	
			I,7I	2 H	
			I,69	4 H	
	2,2	4 H	2,I	4 H	
IO	I,83		I,7		(I20)
	I,93	II H	I,94	II H	
	2,I2		2,I7		
	2,63	2 H	2,6	2 H	
II	I,79	8 H	I,79	8 H	(I2I)
	2,07		2,07		
	2,39	3 H	2,39	3 H	
	2,5I		2,55		
	2,83	I H	2,9	I H	
	5 (5I,2Hz)d	I H	5,08(50Hz)d	I H	
I2	I,59		I,6I		(I2I)
	I,84	7 H	I,83	7 H	
	2,03		2,03		
	2,32		2,29		
	2,45	4 H	2,42	4 H	
	2,54		2,58		
	2,9I		2,92		
	4,68(5IHz)d	I H	4,74 (5IHz)d	I H	

Verb.	δ_{exp}		$\delta_{err.}$		
I3	4,71	I H			
	3,22	I H			
	2,5	I H			
	I,7...2,3	IO H			
I4	4,45	I H	4,42	I H	(II4)
	3,03	I H	3,02	I H	
	I,7...2,2	I2 H	I,7...2,3	I2 H	
I5	I,7...2,I	IO H			
	2,3	I H			
	2,6	2 H			
	2,8	I H			

3.I.4.) IR-Spektren

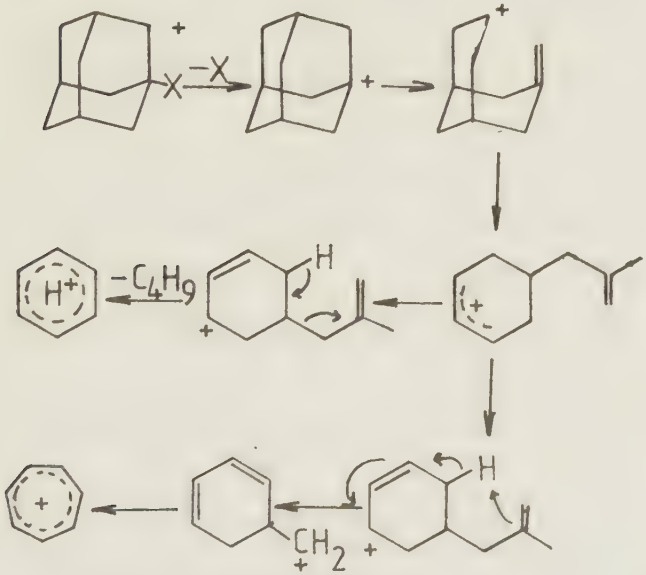
Adamantan ergibt auf Grund seiner hohen Symmetrie ein IR-Spektrum mit nur wenigen Banden (I55).
Naturgemäß wird das Spektrum mit höherer Substitution immer komplizierter. In der folgenden Tabelle werden die charakteristischen Banden der dargestellten Adamantanderivate in cm^{-1} angegeben:

Verb.	$\nu_{CH_2, CH}$	δ_{CH_2}	weitere
I	2905 st. 2860 st.	I453 m I35I m	I000 st (CF) (II7)
2	2900 st. 2855 st.	I445 m I350 m	3250 st. (breit, OH) (II0) III0 st. (C-O)
3	2908 st. 2857 st.	I455 m I350 m	3450 st. (breit, OH)(II0,II7) II20 st. (C-O) I0I0 st. (CF)
4	2905 st. 2860 st.	I453 m I350 m	3400 st. (breit,OH) (II0,II4) II50 m II25 st. (C-O) I0I0 st. (CF)
5	2905 st. 2860 st.	I452 m I360 m	2230 m (CN) (II0) I0I5 st. (CF)
7	2908 st. 2860 st.	I45I m I355 m	3400 st. (breit,OH) (II0) 2235 m (CN) II40 st. (C-O)

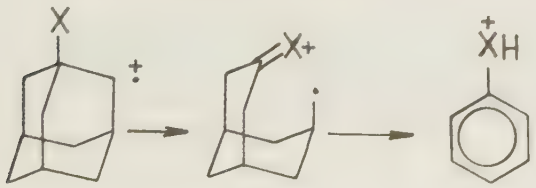
Verb.	ν_{CH_2},CH	δ_{CH_2}	weitere
8	2905 st 2860 st.	I450 m I370 m	2240 m (CN) (II0,II4) II40 II20 st. (C-O) I0I5 st. (CF)
9	2900 st. 2860 st.	I450 m I4I0 m	3200...2300 (OH) (II0,II7) I280 st. I240 st. (COOH) I005 st. (CF)
I0	29I0 st 2865 st.	I450 m I360 m	I740 st. (C=O) (I20) I040 st. (CF)
I2	29I0 st. 2860 st.	I450 m I350 m	I735 st. (d,C=O) (I2I) I0I0 st. (CF)
I3	29I0 st. 2865 st.	I445 m I365 m	I730 st. (m,C=O) (II4) I220 st. II50 st. (C-O) I035 st. (CF)
I4	29I0 st 2862 st.	I450 m I360 m	I728 st. (m,C=O) (II4) II80 st. II50 st. (C-O)
I5	2950 st. 2860 st.	I450 m I340 m	3400 st. (breit,OH) (II0) I740 st. (C=O) II20 st. (C-O)

3.I.5.) Massenspektren

Für Brückenkopfsubstituierte Adamantanderivate sind je nach der Art des Substituenten zwei verschiedene Abbauschemata bekannt:



X= Alkyl, NO_2, Cl, Br, COOH, COMe (I22)



X= C_6H_5, OH, NH_2, $NHCOCH_3$ (I22, I23)

3.I.5.I.) Massenspektren der I-substituierten und der I-3-disubstituierten Adamantanderivate

Die erhaltenen Fragmente sind alle durch die vorher angegebenen Abbauschemata zu erklären. in der folgenden Tabelle sind die m/e- Werte der synthetisierten Verbindungen angegeben:

Verb. m/e

I I54 (80) M^+, I35 (68) $C_{10}H_{15}$, 93 (92) C_7H_9, 9I (36) C_7H_7, 78 (I00) C_6H_6

2 I52 (45) M^+, 95 (I00) C_6H_6OH

3 I70 (23) M^+, I5I (20) $C_{10}H_{15}O$, II3 (93) C_6H_5OHF 95 (I00) C_6H_5OH

6 I79 (58) M^+, I60 (80) $C_{11}H_{14}N$, I52 (I00) $C_{10}H_{13}F$, III (58) C_7H_8F, 93 (55) C_7H_9

7 I77 (80) M^+, I50 (29) $C_{10}H_{13}OH$, I20 (65) C_7H_6ON, I08 (38) C_7H_7OH, 94 (I00) C_6H_5OH

9 I98 (54) M^+, I79 (38) $C_{11}H_{15}O_2$, I53 (I00) $C_{10}H_{14}F$, I34 (40) $C_{10}H_{14}$, III (65) C_7H_8F, 92 (40) C_7H_8, 90 (46) C_7H_6), 77 (42) C_6H_5

Neben den m/e- Werten sind in der obigen Tabelle die relativen Intensitäten (in Klammern) und die Summenformeln der Fragmente angegeben.

3.I.5.2.) Massenspektren der Oxahomoadamantane

Die dargestellten Oxahomoadamantane spalten im Massenspektrum zuerst Sauerstoff ab und verhalten sich dann dem unter 3.I.5. angegebenen Abbauschemata gemäß. Im folgenden sind die m/e- Werte, die relativen Intensitäten (in Klammern) und die Summenformeln der Fragmente angegeben:

Verb. m/e

4 I86 (55) M^+, I70 (52) $C_{10}H_{15}OF$, I66 (3I) $C_{10}H_{14}O_2$, I53 (76) $C_{10}H_{14}OF$, I38 (I6) $C_9H_{14}OHF$, II3 (I00) C_6H_6OF, II0 (52) $C_6H_6O_2$

8 I95 (33) M^+, I79 (62) $C_{11}H_{14}NF$, I59 (I00) $C_{11}H_{14}N$, I33 (I7) $C_{10}H_{13}$, II7 C_8H_7N

3.I.5.3.) Massenspektren der Adamantanone und Oxahomoadamantanone

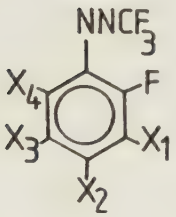
Charakteristisch für die Massenspektren von Adamantanonen ist die Abspaltung von CO. Für die Massenspektren der Oxahomoadamantanone ist, wie für Lactone auch zu erwarten ist (II0), dagegen die Abspaltung von CO_2 charakteristisch. In der folgenden Tabelle sind die m/e- Werte der Massenspektren der Adamantanone und Oxahomoadamantanone angegeben. Außerdem sind noch die relativen Intensitäten (in Klammern) und die Summenformeln der entsprechenden Fragmente angegeben.

Verb.	m/e
10	168 (94) M^+, 149 (16) $C_{10}H_{13}O$, 121 (19) C_9H_{13}, 98 (66) C_6H_7F, 79 (100) C_6H_7
11	168 (40) M^+, 148 (15) $C_{10}H_{12}O$, 81 (30) C_6H_7, 79 (100) C_6H_7, (121)
12	168 (100) M^+, 148 (4) $C_{10}H_{12}O$, 140 (6) $C_9H_{13}F$, 81 (55) C_6H_9, 79 (89) C_6H_7 (121)
15	166 (10) M^+, 149 (60) $C_{10}H_{13}O$, 121 (19) C_9H_{13}, 79 (100) C_6H_7
13	184 (2) M^+, 140 (20) $C_9H_{13}F$, 120 (10) C_9H_{12}, 97 (100) C_6H_6F, 79 (37) C_6H_7
14	166 (2) M^+, 122 (14) C_9H_{14}, 80 (100) C_6H_8, (114)

3.2.) Spektren der Trifluormethylazoverbindungen

3.2.I.) ^{13}C- NMR- Spektren

Der besseren Uebersichtlichkeit wegen wurde in allen dargestellten Trifluormethylazoverbindungen folgende Nummerierung der Kohlenstoffatome durchgeführt:



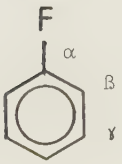
	trans	cis
$X_1=X_2=X_3=X_4=H$	I6	2I
$X_1=X_2=X_3=H,\ X_4=F$	I7	22
$X_1=X_3=H,\ X_2=X_4=F$	I8	23
$X_3=H,\ X_1=X_2=X_4=F$	I9	24
$X_1=X_2=X_3=X_4=F$	20	25

In der folgenden Tabelle sind die ^{13}C- NMR- chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten der in dieser Arbeit dargestellten trans- Trifluormethylazoverbindungen aufgeführt:

Verb. \ C		1	2	3	4	5	6	7
I6	δ	I38,2	I6I,3	II7,8	I36,9	II8,4	I24,6	I2I,2
	J	6,7 d	265,I d	I9,I d	9,5 d		3,8 d	266,5 q
I7	δ	I28,4	I56,8	II3	I35,7	II3	I56,8	I2I
	J	8 t	268,9 d	2I d	9,5 t	2I d	268,9 d	272 q
				3 d		3 d		
I8	δ	I25,6	I58,2	I02,3	I66,I	I02,3	I58,2	I2I,2
	J	9,5 t	268,9 d	24,8 t	26I,3 d	24,8 t	268,9 d	272,8 q
		5,7 d	I5,2 d	3,8 d	I5,2 t	3,8 d	I5,2 d	
			5,7 d				5,7 d	
I9	δ	I25,9	I52,3	I37,6	I46	I02,I	I53,7	I20,7
	J	m	272,6 d	265,6 d	272,6 d	23,8 t	272,6 d	274,7 q
			m	m	m	2 d	m	

J = J(C-F)

Die Signale in den ^{13}C- NMR- Spektren wurden aufgrund der Signallagen und unter besonderer Berücksichtigung der Aufspaltungsmuster den entsprechenden Kohlenstoffatomen zugeordnet.
Für alle Verbindungen gilt, daß das Signal des Kohlenstoffatoms der Trifluormethylgruppe, durch drei benachbarte Fluoratome zu einem Quartett mit einer Kopplungskonstante von ca. 270 Hz (110) aufgespalten wird. Dieses Signal weist eine hohe Lagekonstanz auf (ca. 121 ppm) und liegt im typischen CF_3-Bereich (110).
Die Signale der Ringkohlenstoffatome werden umso komplizierter, je höher die Fluorsubstitution am Aromaten ist. In der folgenden Diskussion der einzelnen Spektren findet die Trifluormethylgruppe keine Berücksichtigung mehr, da sie keinen Einfluß auf das Aufspaltungsmuster der aromatischen Kohlenstoffatome hat.
Die zu erwartenden Kopplungskonstanten sind der folgenden Zeichnung zu entnehmen (110):



$J_{\alpha(CF)}$ = 245 Hz
$J_{ß(CF)}$ = 21 Hz
$J_{\gamma(CF)}$ = 8 Hz
$J_{\delta(CF)}$ = 3 Hz

3.2.I.I.) ^{13}C- NMR- Spektrum von Trifluormethylazoorthofluorbenzol

Erwartungsgemäß sind alle Signale, bis auf das von C_5, durch das Fluor an C_2 zu Dubletts aufgespalten (die Kopplungskonstanten siehe 3.2.I.).
Die Kopplungskonstanten sind wahrscheinlich wegen der unter 2.7. diskutierten Mesomeriemöglichkeiten des Systems etwas niedriger als erwartet. Die anderen Kopplungskonstanten stimmen sehr gut mit den erwarteten überein (II0).

3.2.I.2.) ^{13}C- NMR- Spektren von Trifluormethylazo-2-6- difluorbenzol

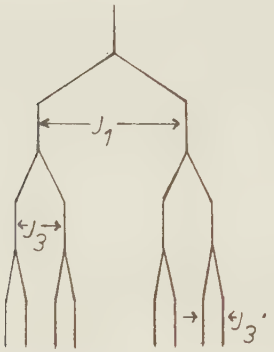
Die Signale der Kohlenstoffatome C_1 und C_4 ergaben erwartungsgemäß Tripletts durch die sich an C_4 und C_6 befindlichen Fluoratome. Die Kopplungskonstante an C_1 ist auf Grund der oben genannten Effekte etwas zu niedrig, während die von C_4 gut mit der Literatur übereinstimmt.
C_2 und C_6 ergeben ein Signal, das jeweils durch das benachbarte Fluor mit der erwarteten Kopplungskonstante, zu einem Dublett aufgespalten wird.
C_3 ergibt ein Dublett von Dubletts, das vom Fluor an C_2 (J_2) und vom Fluoratom an C_6 (J_4) verursacht wird. Für C_5 gilt das gleiche in umgekehrter Weise.

3.2.I.3.) ^{13}C- NMR- Spektrum von Trifluormethylazo-2-4-6- Trifluorbenzol

Die Signale für C_1, C_3 und C_5 sind durch die Fluoratome an den benachbarten Kohlenstoffatomen jeweils zu einem Triplett aufgespalten (J_2), das jeweils vom Fluoratom am drei Bindungen entfernten Kohlenstoffatom zu einem Dublett aufgespalten wird (J_4):

J_2 für C_1 ist aus den schon genannten Gründen etwas zu niedrig, J_2 für C_3 und C_5 und J_4 für alle Kohlenstoffatome stimmen sehr gut mit den zu erwartenden Werten überein.
C_2 und C_4 ergeben ein Signal, das ein Dublett von Dubletts von Dubletts darstellt. Verursacht wird diese Aufspaltung durch das benachbarte Fluor (J_1) und jeweils durch das am übernächsten Kohlenstoffatom gebundene Fluoratom (J_3, J_3'). Die Kopplungskonstante J_3', die jeweils von dem Fluoratom am anderen o- Kohlenstoffatom verursacht wird, ist aus den unter 3.2.I.I. genannten Gründen kleiner als zu erwarten. J_1 und J_3 haben die zu er-

wartenden Größenordnungen.



3.2.I.4.) ^{13}C- NMR- Spektrum von Trifluormethylazo-2-3-4-6- tetrafluorbenzol

Die Signale für die Kohlenstoffatome, die an Fluoratome gebunden sind, sind zu Dubletts in den zu erwartenden Größenordnungen aufgespalten. Diese Dubletts sind durch die weiteren Fluoratome zu Multipletts aufgespalten. Das kein Fluor tragende Kohlenstoffatom C_5 ist durch die Fluoratome an den benachbarten Kohlenstoffatomen zu einem Triplett aufgespalten, welches von dem weiter entfernten Fluoratom zu einem Dublett aufgespalten ist. Das Kohlenstoffatom C_1 erscheint als Multiplett.

3.2.2.) ^{19}F-NMR- Spektren

Die ^{19}F-NMR- Spektren der Trifluormethylazoverbindungen lassen sich in den Trifluormethylbereich und in den Bereich der am Aromaten gebundenen Fluoratome aufteilen. Bei den trans- Trifluormethylazoverbindungen treten zwischen diesen beiden Teilen keine sichtbaren Kopplungen auf, bei den cis- Trifluormethylazoverbindungen nur Raumkopplungen.

3.2.2.I.) ^{19}F-NMR- Signale der Trifluormethylgruppen

Die Signale der Trifluormethylgruppen der trans- Trifluormethylazoverbindungen erscheinen alle als Singulett. Sie liegen alle ebenso wie die Signale der cis- Trifluormethylazoverbindungen in dem für sie typischen Bereich (siehe Tabelle unter 3.2.2.2.) zwischen -65 und -77ppm(I30...I32). Die Trifluormethylsignale der cis- Trifluormethylazoverbindungen werden durch Raumkopplung, wenn ein o-Fluor vorhanden ist zu einem Dublett, wenn zwei o- Fluoratome vorhanden sind zu einem Triplett aufgespalten. Das läßt darauf schließen, daß die N-N- Doppelbindung senkrecht zur Ringebene steht; denn nur so ist gewährleistet, daß der Einfluß beider o- Fluoratome auf die Trifluormethylgruppe gleich ist.
Das Phänomen der Raumkopplung ist in der ^{19}F- NMR- Spektroskopie keine Seltenheit. Es handelt sich hier nicht um eine dipolare Wechselwirkung, sondern um eine skalare Spin- Spin- Kopplung.
Ein Beispiel hierfür ist das 4,4'- Difluorphenantren, wo man eine F-F- Kopplungskonstante von I70Hz fand obwohl die beiden Fluoratome fünf Bindungen voneinander entfernt sind (II6). Von Sederholm werden in organischen Verbindungen Kopplungskonstanten bis zu 20Hz Raumkopplungen

zugeschrieben (I33,I34).
Die Tatsache, daß die Signale der Trifluormethylgruppe in den cis- Verbindungen zu tieferem Feld verschoben sind als die der Transverbindungen, während man bei den Ringfluoratomen den umgekehrten Effekt beobachtet, läßt ebenfalls auf eine Wechselwirkung durch den Raum schließen. Die Abschirmung der Atome der Trifluormethylgruppen wird durch den Einfluß der Ringfluoratome geschwächt, während diese dadurch stärker abgeschirmt werden.

^{19}F- NMR- Signale der Trifluormethylgruppen von trans- Trifluormethylorthofluorbenzol (rechts) und cis- Trifluormethylazoorthofluorbenzol (links).

^{19}F- NMR- Signale der Trifluormethylgruppen von trans- Trifluormethylazo-2-4-6-trifluorbenzol (rechts) und cis- Trifluormethylazo-2-4-6-trifluorbenzol (links)

3.2.2.2.) ^{19}F-NMR- Signale der am Aromaten gebundenen Fluoratome

Die ^{19}F-NMR- Signale der aromatisch gebundenen Fluoratome liegen in dem für sie typischen Bereich zwischen -95 und -I65ppm (I24...I29).
Bis auf das Spektrum des Trifluormethylazo-2-3-4-6-tetrafluorbenzols handelt es sich bei allen ^{19}F-NMR- Spektren um Teile von Spektren höherer Ordnung, die nicht ohne weiteres ausgewertet werden können. In der folgenden Tabelle sind die direkt aus den Spektren entnommenen chemischen Verschiebungen der Trifluormethylazoverbindungen angegeben.

F Verb.	2	3	4	6	7
I6	-II9,8				-73,3
2I	-I23,9				-67,5(5)
I7	-II6			-II6	-74,3
22	-I2I,2			-I2I,2	-7I,7(5,8)
I8	-II0,7		- 96	-II0,7	-74
23	-II7,8		-I07,5	-II7,8	-7I,7(6,I)
I9	-I36	-I62,5	-I2I,9	-II8	-74,4
24	-I39,8	-I62	-I3I,8	-I24	-7I,9(6,I)

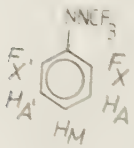
Als Nummerierung der Fluoratome wurde die unter 3.2.I. eingeführte Nummerierung der Kohlenstoffatome beibehalten. In Klammern sind die Kopplungskonstanten der Trifluormethylgruppen angegeben.

Das ^{19}F- NMR- Spektrum von I6 ist der X-Teil eines A,P,C,D,X- Spektrums:

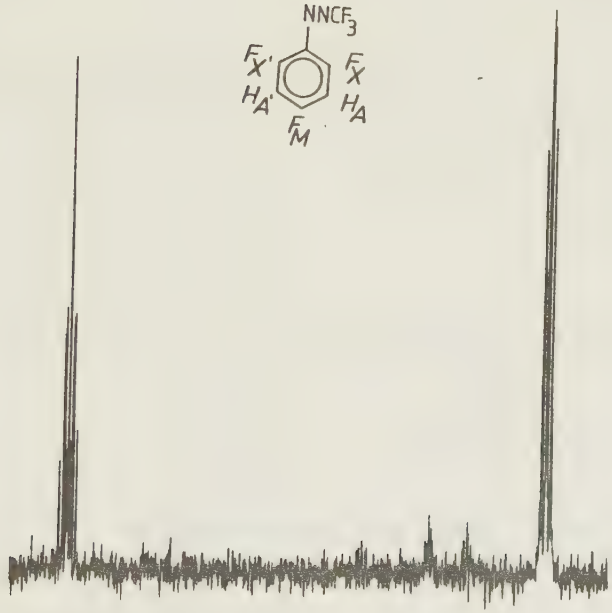
I6

Beim Spektrum von Nr. I7 handelt es sich um den X,X'- Teil eines A,A',M, X,X'- Spektrums

I7

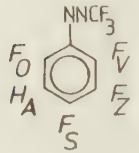


Das ^{19}F- NMR- Spektrum der Verbindung I8 ist der M,X,X'- Teil eines A,A',M,X,X'- Spektrums:



Das einzige Spektrum erster Ordnung ist das der Verbindung I9. Es handelt sich hierbei um den O,S,V,Z- Teil eines A,O,S,V,Z- Spektrums. Im folgenden sollen die

Signale dieses Spektrums zugeordnet werden. Die chemischen Verschiebungen sind in der am Anfang dieses Kapitels stehenden Tabelle aufgeführt.



Der Einfachheit halber werden für die Zuordnung die Atome wie folgt durchnummeriert:

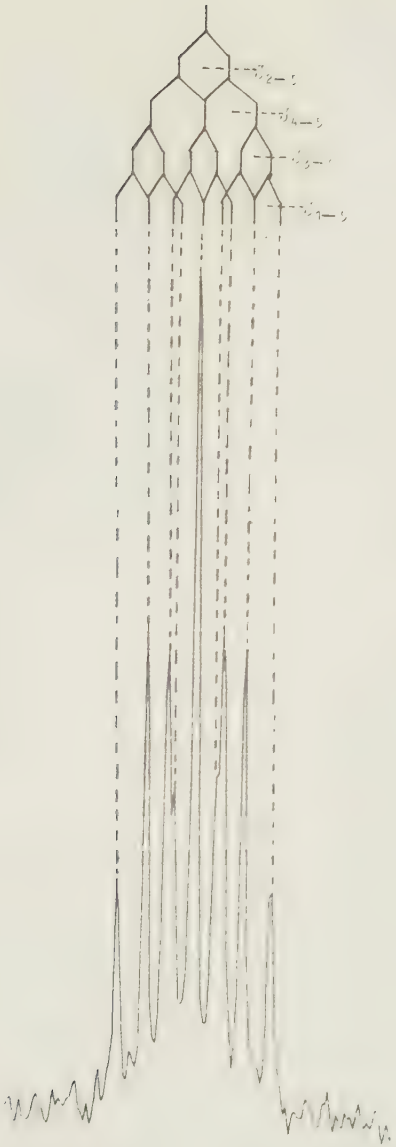
F_V = 1
F_Z = 2
F_S = 3
H_A = 4
F_O = 5

Es wurden folgende Kopplungskonstanten gefunden (in Hz):

J_{1-2} =18 J_{2-3} =21 J_{3-4} =10 J_{4-5} =11
J_{1-3} =11 J_{2-4} = 6 J_{3-5} = 6
J_{1-4} = 2 J_{2-5} =11
J_{1-5} = 6

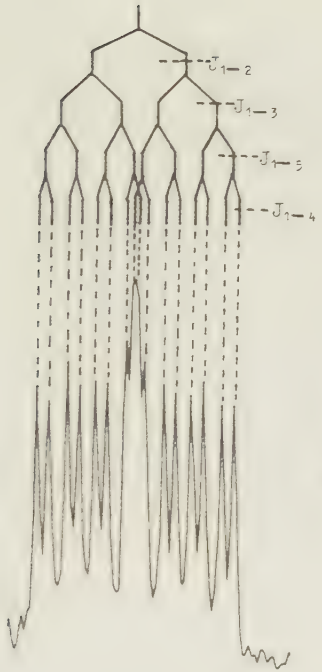
In den nächsten Abbildungen sind die einzelnen ^{19}F- Signale mit ihren Aufspaltungsschemata zu sehen.

Für die Aufnahme der hier abgebildeten ^{19}F- Spektren danke ich Herrn M. Kaiser



F_5 = O-Teil eines
A,O,S,V,Z- Spektrums
δ = -II8 ppm

F_3 = S-Teil eines
A,O,S,V,Z- Spektrums
δ = -121,9 ppm



links: F_1 = V- Teil eines A,O,S,V,Z- Spektrums
δ = -136 ppm

rechts: F_2 = Z-Teil eines A,O,S,V,Z- Spektrums
δ = -162,5 ppm

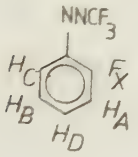
3.2.3.) ^{1}H- NMR- Spektren

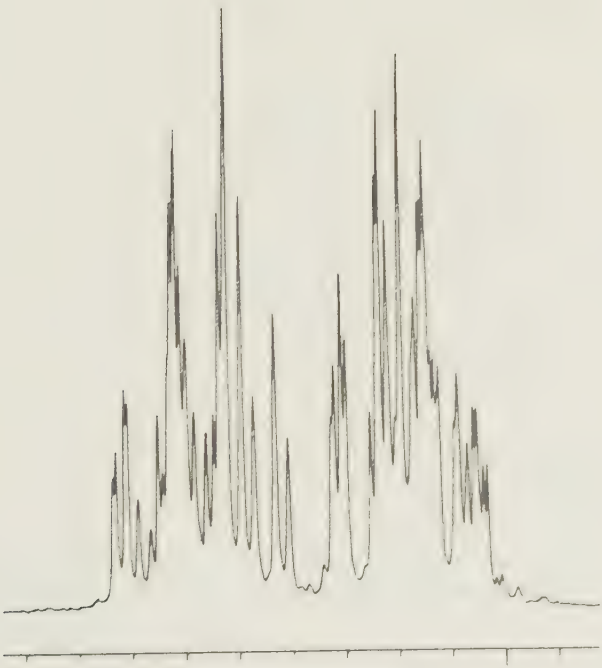
Ebenso wie die ^{19}F- NMR- Spektren sind auch die ^{1}H-NMR-Spektren der Trifluormethylazoverbindungen, außer dem des Trifluormethylazo-2-3-4-6-tetrafluorbenzols, Teile von Spektren höherer Ordnung. Die in der folgenden Tabelle angegebenen Werte sind die direkt aus den Spektren abgelesenen chemischen Verschiebungen der Signalmitten. Da es sich um Spektren höherer Ordnung und zudem auch noch um fünf-Spinsysteme handelt, ist eine direktes Ablesen der chemischen Verschiebungen eigentlich nicht zulässig. Die angegebenen Werte müssen also nicht die tatsächlichen chemischen Verschiebungen sein, sollten aber, da es sich um sehr symmetrische Signale handelt, gut übereinstimmen. Die in der folgenden Tabelle benutzte Nummerierung wurde unter 3.2.1. für die Kohlenstoffatome eingeführt.

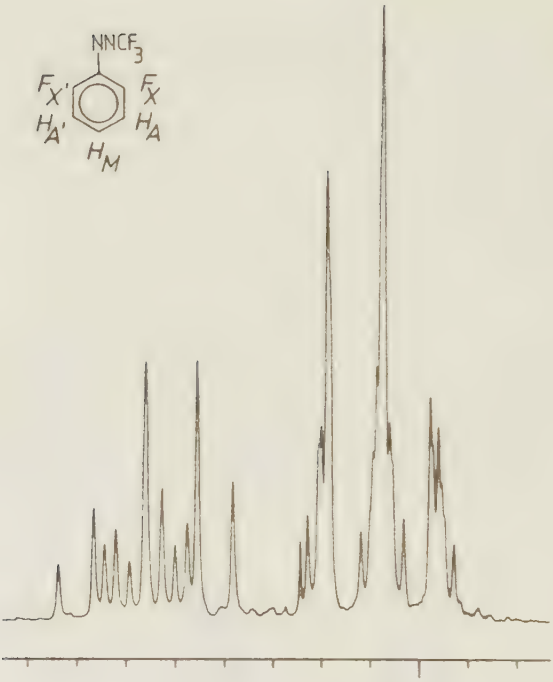
Verb.		I6	I7	I8	I9
3	exp.	7,28	7,1	6,9	
	err.	7,2	7	6,74	
4	exp.	7,75	7,5		
	err.	7,46	7,46		
5	exp.	7,52	7,1	6,9	7,04
	err.	7,26	7	6,74	6,84
6	exp.	7,68			
	err.	7,95			

Die berechneten Werte wurden mit Hilfe der Inkrementenregel abgeschätzt (110).

Beim ^{1}H- NMR- Spektrum der Verbindung I6 handelt es sich um den A,B,C,D- Teil eines A,B,C,D,X- Spektrums:

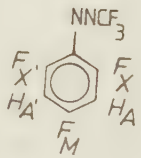


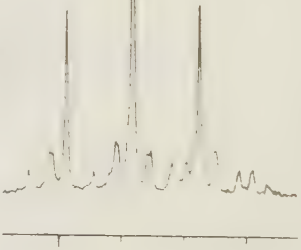




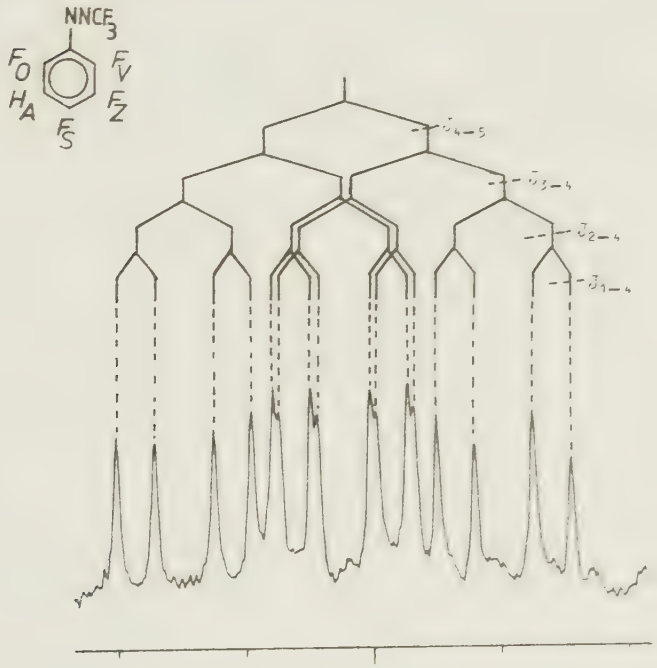
Bei der Verbindung I7 handelt es sich um den A,A',M-Teil eines A,A',M,X,X'-Spektrums (oben)

Beim Spektrum der Verbindung I8 handelt es sich um den A,A'-Teil eines A,A',M,X,X'-Spektrums (rechts)





Lediglich das ^{1}H- NMR- Spektrum des Trifluormethylazo-2,3,4,6-tetrafluorbenzols ist als Spektrum erster Ordnung zu behandeln. Es ist der A-Teil eines A,O,S,V,Z- Spektrums.



Bei der Auswertung nach dem obigen Aufspaltungsschema wurden der Einfachheit halber folgende Nummerierung be-

F_V = I
F_Z = 2
F_S = 3
H_A = 4
F_O = 5

Es wurden folgende Kopplungskonstanten (in Hz) gefunden:

J_{1-5} = 6
J_{2-5} = II
J_{3-5} = 6
J_{4-5} = II

δ = 7,04 ppm

3.2.4.) Infrarotspektren

3.2.4.I.) IR- Banden des aromatischen Systems

Der typische Bereich für C-H- Valenzschwingungen in fluorhaltigen Aromaten liegt zwischen 3050 und 3100 cm^{-1}.
Die Banden der C-C- Valenzschwingungen des Benzolringes liegen zwischen 1470 und 1670 cm^{-1}.
Die C-H- Deformationsschwingungen liegen für $\delta_{i.p.}$ zwischen 950 und 1250 cm^{-1}, und für $\delta_{o.o.p.}$ zwischen 650 und 900 cm^{-1}.
Die Banden der C-F- Valenzschwingung für an Aromaten gebundene Fluoratome liegen zwischen 1250 und 1100 cm^{-1}.
(135...141,110)

3.2.4.2.) IR- Banden der Trifluormethylgruppe

Die Infrarotschwingungen der Trifluormethylgruppe ergeben Banden zwischen 1100 und 1400 cm^{-1} für die C-F-Valenzschwingung und zwischen 680 und 780 cm^{-1} für die C-F- Deformationsschwingung (110,140...145).

3.2.4.3.) IR- Banden der Azogruppe

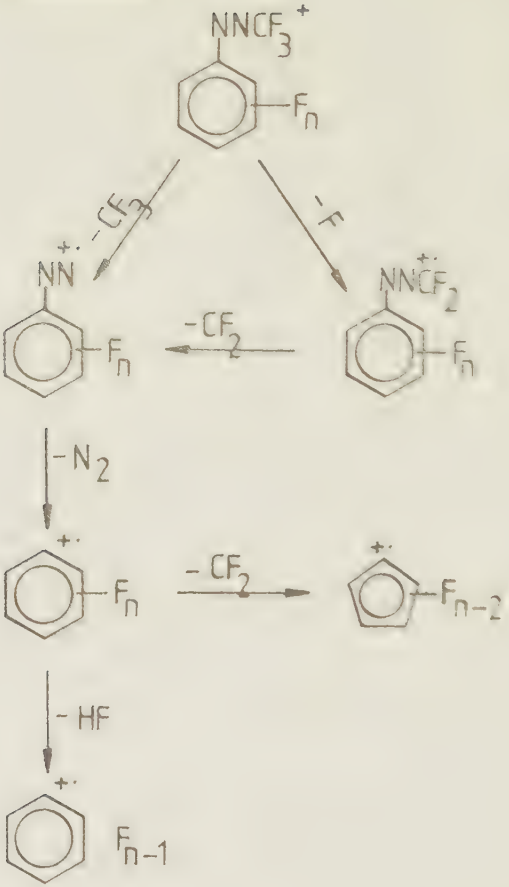
Die Banden für die Schwingungen der Azogruppe liegen zwischen 1400 und 1500 cm^{-1}, sind aber sehr unspezifisch (110,140,141).

Aufgrund der oben angegebenen Literaturdaten wurde versucht, die Banden der Infrarotspektren der Trifluormethylazoverbindungen auszuwerten. Die Zuordnungsvorschläge sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Verb. Schw.	16	17	18	19
ν_{CH}	3085 w	3100 w	3100 w	3095 w
ν_{Ar}	[illegible] st	1618 st	1640 st	1635 st
	1618 st	1604 st	1620 st	1615 st
	1485 st	1570 m	1600 st	1605 m
		1520 st	1525 st	1530 st
		1475 st	1483 m	1510 st
			1455 st	1460 m
ν_{NN}	1440 m	1385 w	1370 m	1385 m
$\nu_{CF_3(s)}$	1310 m	1300 st	1305 m	1270 st
ν_{ArF}	[illegible] st	1290 st	1250 vst	1245 vst
	1250 vst	1240 vst	1220 vst	1200 vst
	[illegible] vst	[illegible] vst	1210 vst	
$\nu_{CF_3(a)}$	[illegible] vst	1200 vst	1180 vst	1160 st
	[illegible] vst	1180 vst	1170 vst	
	1180 vst	1140 vst		
$\nu_{CF_3(\bar{s})}$	[illegible] vst	1120 st	[illegible] st	1135 st
$\nu_{ArH(ip)}$	1105 st	1070 m	1065 st	1075 st
	1030 w	1035 st	1040 st	985 m
	[illegible] w	1015 m	1000 st	
		990 w		
[illegible]	[illegible]	900 st	940 w	950 w
	[illegible]		910 w	920 w
	[illegible]		860 st	840 m

Verb. Schw.	I6	I7	I8	I9
δ_{CF}	760 st	772 m	820 w	790 w
	725 w	745 m	690 w	770 m
	697 m	725 st		700 w
weitere	620 w	665 w	5I0 m	
	578 m	6I8 w	490 st	
	540 w	545 m		
	528 w	5I0 m		
	490 m	500 m		
	480 m			

3.2.5.) Massenspektren



Die auf der nächsten Seite tabellierten m/e-Werte der Massenspektren der Trifluormethylazoverbindungen

sich alle durch das hier angegebene Fragmentierungsschema erklären.

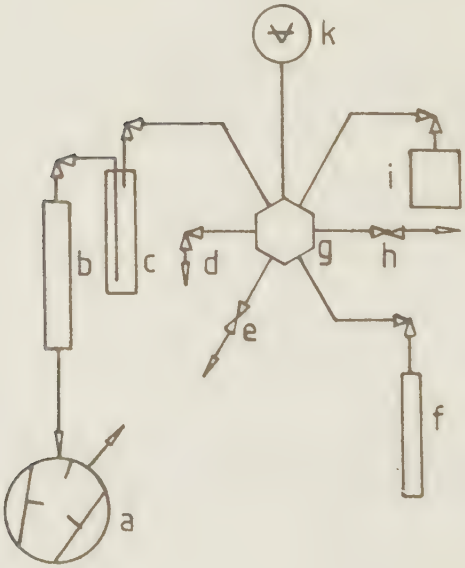
Verb.	m/e
16 / 21	192 (0,4) $C_7H_4N_2F_4$, 123 (61) $C_6H_4N_2F$, 95 (100) C_6H_4F, 69 (18) CF_3
17 / 22	210 (0,3) $C_7H_3N_2F_5$, 191 (0,5) $C_7H_3N_2F_4$ 141 (81) $C_6H_3N_2F_2$, 113 (100) $C_6H_3F_2$ 93 (7) C_6H_2F, 63 (63) C_5H_3, 69 (18) CF_3
18 / 23	209 (1) $C_7H_2N_2F_5$, 159 (83) $C_6H_2N_2F_3$, 131 (100) $C_6H_2F_3$, 81 (70) C_5H_2F, 69 (33) CF_3
19 / 24	246 (0,2) $C_7HN_2F_7$, 227 (0,8) $C_7HN_2F_6$, 177 (70) $C_6HN_2F_4$, 149 (100) C_6HF_4, 99 (69) C_5HF_2, 69 (22)CF_3
20	264 (0,1) $C_7N_2F_8$, 246 (1,8) $C_7N_2F_7$, 195 (58) $C_6N_2F_5$, 167 (100) C_6F_5, 117 (91) C_5F_3, 69 (38) CF_3
25	264 (0,06) $C_7N_2F_8$, 246 (1,1) $C_7N_2F_7$, 195 (60) $C_6N_2F_5$, 167 (100) C_6F_5, 117 (85) C_5F_3, 69 (39) CF_3

4.) Präparativer Teil

4.I.) Benutzte Geräte

Die Umsetzungen mit Sauerstoffdifluorid wurden in einem Metallautoklaven durchgeführt:
Haage Apparatebau
Mühlheim Ruhr
Hg WNr 4571 78413
0,3 l
100 atm -200...+300°C
Die Handhabung des Sauerstoffdifluorids erfolgte in der folgenden Edelstahlapparatur (146):

Edelstahlapparatur (Schematische Darstellung)



a= Drehschieber- Oelpumpe
b= Fluorvernichter (Füllung: Aktivkohle/ Aluminiumoxid)
c= Kühlfalle
d= Anschluß für Vorratszylinder (6mm Verschraubung)
e= Anschluß für Autoklaven (6mm Verschraubung)
f= Vorratsgefäß
g= Verteilerstern
h= Anschluß für NS I4,5 Schliffkern
i= Expansionsgefäß
k= Druckmessgerät

Die Photolysen wurden in einem Rayonet- Photochemistryreaktor, der mit I2 RPR- 3000 Å- Quecksilberniederdrucklampen a 75 W , oder mit einer 400 W- Quecksilbermitteldrucklampe (Quarzlampen GmbH- Hanau 4000 I4500II26) durchgeführt.

Die ^{13}C- NMR- Spektren wurden auf einem Bruker 250 MHz FT- NMR- Gerät aufgenommen. Die Proben wurden in IO mm Röhrchen als eine Lösung in Deuterochloroform vermessen. Alle chemischen Verschiebungen sind auf Tetramethylsilan als Standard bezogen und in ppm angegeben.
Bei der Spektrendiskussion wurden folgende Abkürzungen benutzt:

δ =	chemische Verschiebung
J =	Kopplungskonstante in Hz
d =	Dublett
t =	Triplett
q =	Quartett
exp. =	Experimentell
err. =	Errechnet bzw. Literaturwerte

Die ^{19}F- NMR- Spektren wurden auf einem Bruker 60 MHz FT, auf einem Bruker 80 MHz PFT oder einem Bruker 250 MHz-PFT NMR- Gerät aufgenommen. Die Proben wurden in 10- oder 5mm Röhrchen in einer Lösung in Deuterochloroform, CCl_3F oder Hexafluorbenzol vermessen. Alle chemischen Verschiebungen sind gegen CCl_3F in ppm angegeben, für die verwendeten Abkürzungen gilt das für die ^{13}C- Spektroskopie angegebene.

Die ^{1}H- NMR- Spektren wurden auf einem Varian T 60, einem Bruker 80 MHz PFT oder einem Bruker 250 MHz PFT-NMR- Gerät in 10- oder 5mm Röhrchen in Deuterochloroform aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen wurden in ppm gegen Tetramethylsilan angegeben. Für die Abkürzungen gilt das zur ^{13}C- NMR- Spektroskopie gesagte.

Für die Aufnahme der NMR- Spektren danke ich Herrn F. Behle, Herrn R. Walz, Herrn Dr. W. Kortmann und den Mitarbeitern der Lehrstühle für organische Chemie I und II.

Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin- Elmer Gitterphotospektrometer 125 oder 325 ° aufgenommen. Flüssigkeiten wurden als Film zwischen KBr- Platten und Feststoffe als KBr- Preßlinge vermessen.
Bei der Aus wertung der Spektren wurden folgende Abkürzungen verwendet:

ν=	Valenzschwingung
δ=	Deformationsschwingung
vst=	sehr stark
st.=	stark
m=	mittelstark
w=	schwach
s=	symmetrisch

° Für die Aufnahme dieser Spektren danke ich Herrn N. Wingender und Herrn G. Bollmann.

a=	asymmetrisch
ip.=	in plane
oop.=	out of plane

Die Massenspektren wurden auf einem Varian MAT Massenspektrometer 4 oder 7 gemessen.

Für die Aufnahme der Massenspektren danke ich Herrn Meißner und den Mitarbeitern der Service- Abteilung für Massenspektroskopie an der Ruhruniversität Bochum.

Die quantitativen Analysen wurden an der mikroanalytischen Abteilung des Lehrstuhls für Anorganische Chemie II der Ruhruniversität Bochum durchgeführt,

Für die Durchführung der Analysen danke ich Fr. K. Bartholomäus.
Gaschromatographische Trennungen wurden mit einem Perkin-Elmer F 2I Gaschromatographen durchgeführt.
Folgende Säulen wurden verwendet:

Analytisch:	IO% OV IOI Chromosorb P AW 45- 60 mesh 2,2 m
Präperativ:	20% DC 550 Chromosorb P AW 45- 60 mesh 4,5 m

Für die Durchführung der Gaschromatographischen Trennungen danke ich Hernn Dr. H. Borowski und Herrn J. Vedder

Die GC-MS- Kopplung wurde am Max Plank Institut für Kohleforschung in Mühlheim durchgeführt. Es wurde eine 35 m Kapillarsäule PS 343 benutzt.

Für die Durchführung der GC-MS- Kopplung danke ich Herrn Dr. J. Köhler und den Mitarbeitern des MPI.

Für die Durchführung aller Arbeiten an den benutzten Metallapparaturen danke ich Herrn B. Höffker und Herrn F. Funke.

Für die Herstellung der Glasapparaturen danke ich Herrn J. Lutz.

4.2.) Umsetzungen von Adamantanderivaten mit Sauerstoffdifluorid

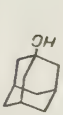
Variante A

Das Adamantanderivat wurde in 100ml Dichlormethan gelöst und in einen Autoklaven eingefüllt, der unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff evakuiert wurde. Dann wurde ein Ueberschuß an Sauerstoffdifluorid aufkondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde langsam unter Rühren in einem $Methanol_{(s,l)}$ Kältebad auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurde 72 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Die flüchtigen Bestandteile wurden bei -120°C in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle destilliert. Der bei der Reaktion entstandene Fluorwasserstoff wurde durch Filtration über eine kurze Säule (200x50mm, Kieselgel 60 0,065-0,2mm / Dichlormethan) abgetrennt. Das meist braun gefärpte Produktgemisch wurde durch Säulenchromatographie (1200x20mm, Kieselgel 60 0,065-0,2mm / n-Pentan Aceton) aufgetrennt. Die Fraktionen wurden Dünnschichtchromatographisch ermittelt. Die gesammelten Fraktionen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und die Produkte durch Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer isoliert. Eine weitere Reinigung erfolgte durch Umkristallisation oder Sublimation.

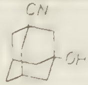
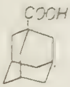
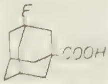
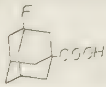
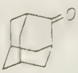
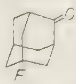
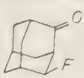
Variante B

Das Adamantanderivat wurde in 100 ml Dichlormethan gelöst und mit einem Ueberschuß an Natriumcarbonat in einen Autoklaven eingefüllt. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff wurde evakuiert und ein Ueberschuß an Sauerstoffdifluorid aufkondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde langsam unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut und 72 Stunden geschüttelt. Die flüchtigen Bestandteile

wurden bei -120°C in eine Kühlfalle abdestilliert. Der feste Rückstand (Natriumfluorid, Natriumcarbonat) wurde abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das meist leicht gelblich gefärbte Produktgemisch wurde, wie unter Variante A beschrieben, aufgetrennt.

Ausgangs-produkt	Eingesetzte Mengen			Produkt	Ausb./ %	Reinig.	Lsgm. LC	Vari-ante
	Adaman-tander.	OF_2	Na_2CO_3					
	2g 0,015 mol	0,027 mol	-		I9	Subl.	n-Pent. Aceton 5:2	A
					5	Umkrist n-Pent.		
					3	Subl.		
				Sekundär fluo-rierte Prod. nicht ident. Teer				
	2g 0,015	0,027	4g		37	Subl.	n-Pent. Aceton 5:2	B
					I2	Umkrist n-Pent.		
					7	Subl.		
				Sekundär fluo-rierte Prod. nicht ident. Teer				
	2g 0,013	0,027	-		I7	Umkrist n-Pent.	n-Pent. Aceton 5:I	A
				Sekundär fluo-rierte Prod. nicht ident. Teer				

Ausgangsprodukt	Eingesetzte Mengen: Adamantanderiv.	OF_2	Na_2CO_3	Produkt	Ausb./ %	Reinig.	Lsgm. LC	Variante
	2g 0,0I3 mol	0,027 mol	4g		24	Umkrist n-Pent	n-Pent. Aceton 5:I	B
					3	Umkrist n-Pent		
				Sekundär fluorierte Prod. nicht identif. Teer				
	2g 0,093 mol	0,027 mol	-		-	-	n-Pent Aceton 5:I	A
	2g 0,093 mol	0,027 mol	4g	Viele fluorierte Nebenprod., incht ident. Teer				B
	2g 0,0I2 mol	0,027 mol	-		I5,3	Umkrist n-Pent	n-Pent. Aceton 5:I	A
					II,3	Umkrist n-Pent.		
					-	-		
				Sekundär fluorierte Prod. nicht ident. Teer				
	2g 0,0I2 mol	0,027 mol	4g		27	Umkrist n-Pent	n-Pent Aceton 5:I	B

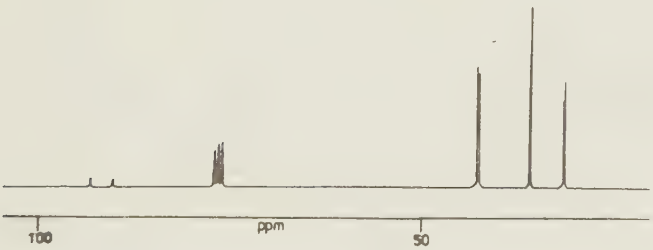
Ausgangs-produkt	Eingesetzte Mengen			Produkt	Ausb./ %	Reinig.	Lsgm.	Vari-ante
	Adamantanderiv.	OF_2	Na_2CO_3					
	2g 0,012 mol	0,025 mol	4g		[illegible]	Umkrist. n-Pent.	n-Pent. Aceton 5:1	[illegible]
					[illegible]	Umkrist. Aceton		
				Sekundär fluorierte Prod. nicht ident. Teer				
	2g 0,011 mol	0,022 mol	-		13,6	Umkrist. n-Pent.	n-Pent. Aceton 5:1	A
				Sekundär fluorierte Prod. nicht ident. Teer				
	2g 0,011 mol	0,022 mol	4g		16	Umkrist. Aceton	n-Pent. Aceton 5:1	B
				Sekundär fluorierte Prod. nicht ident. Teer				
	2g 0,013 mol	0,026 mol	-		12	Subl.	n-Pent. Aceton 5:2	A
					5	Subl.		
					5	Subl.		

Ausgangs-produkt	Eingesetzte Mengen			Produkt	Aust./ %	Reinig.	Lsgm. LC	Vari-ante
	Adaman-tander.	OF_2	Na_2CO_3					
	2g 0,013 mol	0,027 mol	-		16	Umkrist Aceton	n-Pentan Aceton 5:2	A
					4	Umkrist Aceton		
				Nicht ident. Teer				
	2g 0,013 mol	0,027 mol	4g		25	Subl.	n-Pent. Aceton 5:2	B
					12	Subl.		
					15	Subl.		
					19	Umkrist Aceton		
					6,1	Umkrist Aceton		
					3	Umkrist n-Pent		
				Nicht ident. Teer				

4.2.2.) Charakterisierung der Adamantanderivate

I- Fluoradamantan

^{13}C- NMR- Spektrum



exp.: 92,4(I83), 42,7(I7,8), 35,84, 3I,4I(IO)
Lit.: 92,4(I84), 42,7(I7,4), 35,9 , 3I,4 (IO,6) (II3)

^{19}F- NMR- Spektrum
exp.: -I27,8
Lit.: -I28 (II3)

^{1}H- NMR- Spektrum
exp.: 2,2, I,82, I,63
Lit.: 2,2, I,83, I,62 (II9)

IR- Spektrum
exp.: IO70 cm^{-1} (CF)
Lit.: IO72,6 cm^{-1} (II7)

Massenspektrum
[illegible] M^+. 78 (IOO)

Analyse

	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	IO,[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]

Adamantan-I-ol

^{13}C- NMR- Spektrum
exp.: 68. 45,3, 36, 30.6
Lit.: 67,9,45,6, 36,I,30,8 (II2)

[illegible]- Spektrum
[illegible] 2,0
Lit.: I,64, 2,I2, 2,0 (II9)

IR- Spektrum
[illegible] IIIO [illegible]

[illegible]
[illegible] M^+. 95 (IOO)

I- Fluoradamantan-3-ol

^{13}C- NMR- Spektrum

exp.: 93,3(I86), 7I(II,4), 50,2(I7,2), 43,55, 3I,2(II,4), 4I,3(I9), 34,3

err.: 94,8, 70,9, 50,4, 43,6, 33,7, 4I,2, 34,4

^{19}F- NMR- Spektrum

exp.: -I32,5

^{1}H- NMR- Spektrum

exp.: 2,3, I,6...I,3, I,3, 2,I

Lit.: 2,I, I,83, I,84, I,72, I,34, 2,0...I,3

IR- Spektrum

3400 (OH), II20 (CO), IOIO (CF)

Massenspektrum

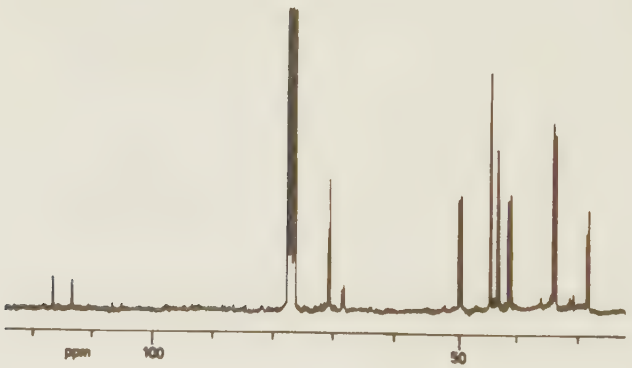
[illegible]

Analyse

	C	H
exp.:	7I,2	9,I5
err.:	70,6	8,82

I- Fluor-5-hydroxyoxahomoadamantan

^{13}C- NMR- Spektrum



exp.: II5(207), 70,9(II), 34,2, 44,5, 68,3(I5,7)
43,2, 28,5(I2,6), 4I,4(23,5), 49,4(23,5),33,8
err.: I38, 75,6, 34,9, 43,4, 69,2, 4I,I, 32,I, 40,3,
33,5, 34,2

^{19}F- NMR- Spektrum

exp.: -64,I

^{1}H- NMR- Spektrum
exp.: I,5...2,5, 4

IR- Spektrum
3400 (OH), 1150,1125 (CO), 1010 (CF)

Massenspektrum
186 M^{+}, 113(100)

Analyse

	C	H
exp.	63,9	7,5
err.	64,5	8,0

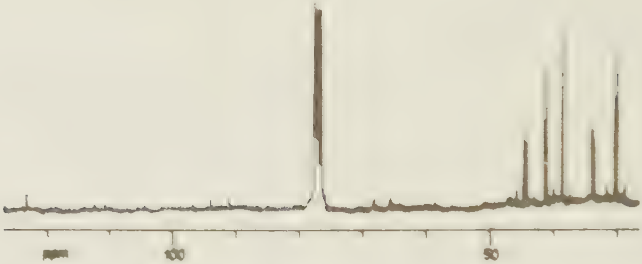
I- Fluor-3-bromadamantan

^{13}C- NMR- Spektrum
exp.: 92(188,8), 62,14(11), 53,6(20,9), 47,33, 40,7(17), 34,85, 33,3(10,4)
Lit.: 92,2(188,7), 62(10,8), 53,8(20), 47,3, 40,9(16,8), 34,2, 33,3(9,6) (113)

^{19}F- NMR- Spektrum
exp.: -131,6
Lit.: -131,6 (113)

1- [illegible]

[illegible]- NMR- Spektrum



[illegible] 41,25(I9), 38,6, 34,I,
[illegible] CN I23,2
[illegible] CN I24,9

F- NMR- Spektrum
[illegible] -I[illegible]

H- NMR- Spektrum
[illegible]: 2,3, I,6...2,9

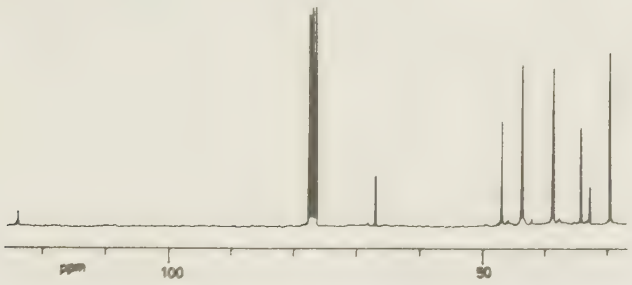
IR- Spektrum
[illegible] (CN), IOI[illegible] (CF)

Analyse

	C	H	N
exp.:	68,2	7,35	8,5
err.:	73.1	7,8	7,8

3- Hydroxyadamantan-I-carbonitril

^{13}C- NMR- Spektrum



exp.: 66,9, 46,8, 43,6, 38,6, 34,2 32,3 CN I23,8
err.: 66,4, 47,7, 43,5, 38,5, 34,5, 32,6, CN I24,7

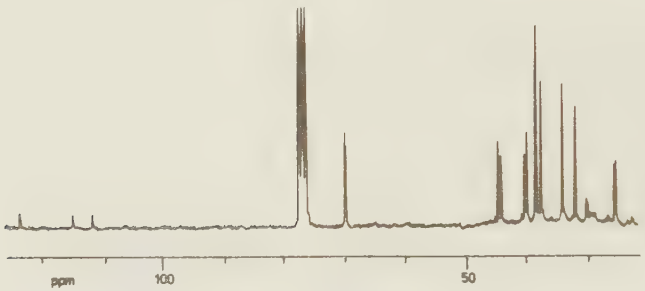
^{1}H- NMR- Spektrum
exp.: 2,5...-, I,8...2, 2,0

IR- Spektrum
3400 (OH), 2235 (CN), II40 (CO)

Massenspektrum
177 M+, 9-(166)

I-Fluoroxahomoadamantan-5-carbonitril

^{13}C- NMR- Spektrum



exp.: II3,3(206), 69,8(7,9), 32,2, 38,6, 30,2(II,4), 37,7, 25,7(I3,4) 40,2(22,9), 44,5(30,5), 34,3 C[illegible] I[illegible],7

err.: I34,6, 75,4, 3I,I, 38,2, 3I,6, 35,9, 28,3, 40,I, 44,3, 34, CN I25

^{19}F- NMR- Spektrum

exp.: -90.3

^{1}H- NMR- Spektrum

exp.: I...2,4, 2,8

IR- Spektrum

3240 (CH), II40,II20 (CO), I0I5 (CF)

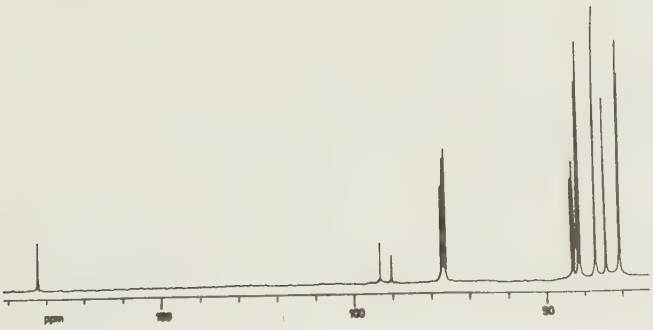
Massenspektren
I95 M^+, I59 (I00)

Analyse

	C	H	N
exp.:	67,5	7,3	7,0
err.:	67,7	7,2	7,2

I-Fluoradamantan-3-carbonsäure

^{13}C- NMR- Spektrum



exp.: 92(I83), 43,3(I9,I(, 43,3I, 4I,7(I7,2) 37,3, 34,7,
30,7(II,4) COOH I82,I
err.: $_9$I,9, 43,7, 43,5, 4I,5, 36,9, 34,7, 30,9, COOH I83,8

^{19}F- NMR- Spektrum
exp.: -I32,8
Lit.: -I32,8 (II7)

^{1}H- NMR- Spektrum
exp.: I,6...2, 2,2
Lit.: I,9, I,89, I,7I, I,69, 2,I (II9)

IR- Spektrum
3200...2300 (OH), I280,I240 (CO), I7I0 (C=O), I005 (CF)
Lit.: I008 (CF) (II7)

Massenspektrum
I98 M^{+}, I53 (I00)

Analyse

	C	H
exp.:	66.9	7,5
err.	66,7	7,6

5- Fluoradamantanon

^{13}C- NMR- Spektrum
exp.: 2I4,85, 90,7(I84), 47,I(9,33), 42,I(2I), 4I,9(I7,2), 37,9, 30,5(9,6)
err.: 2I4,8, 9I,6, 49,9, 44,2, 42,3, 37,4, 30,6

^{19}F- NMR- Spektrum
exp.: -I40,3

^{1}H- NMR- Spektrum
exp.: 2,03, 2,I2, I,93, I,83
Lit.: 2,6, 2,I7, I,94, I,7 (I20)

IR- Spektrum
I740 (C=O), I040 (CF)

Massenspektrum
I68 M^+, 79 (I00)

Analyse

	C	H
exp.:	7I,3	7,7
err.	7I,4	8,2

4- Fluoradamantanon

^{13}C- NMR- Spektrum

equatorial
exp.: 2I2,5(9,5), 92,I(I89), 52,4(I9), 45,I, 38,7, 33,8, 30,7(9,5) 30, 26,4
Lit.: 2I2,7(9,7), 92,2(I87,4), 52,6(I9,2) 45,I, 38,9, 33,9, 30,9(9,8), 30,I, 26,6 (II5)

^{19}F- NMR- Spektren

equatorial
exp.: -I78,2 (54,9)

axial
exp.: -I70,2 (5I,2)

^{1}H- NMR- Spektren

equatorial
exp.: 5,0(5I,2), 2,83, 2,5I, 2,39, 2,07, I,79
Lit.: 5,08(50), 2,9, 2,55, 2,3, 2,07, I,79 (I2I)

axial
exp.: 4,68(5I), 2,9I, 2,54, 2,45, 2,32, 2,03, I,84, I,59

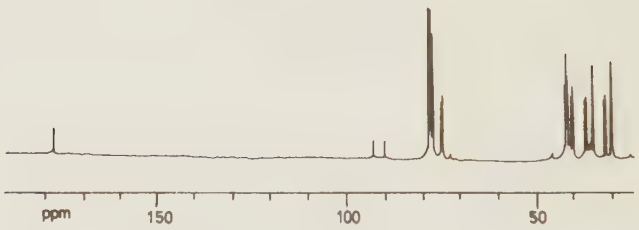
Lit.: 4,74(5I), 2,92, 2,58, 2,42, 2,29, 2,05, I,83,
I,6I (I2I)

IR- Spektrum
equatorial
I735 (C=O), IOIO (CF)

Massenspektrum
equatorial
I68 M^+ (IOO)
axial
I68 M^+, 79 (IOO)

5-Fluoroxahomoadamantanon

^{13}C-NMR- Spektrum



exp.: I76,7, 90,4(I8I,2), 74,I(I3,4), 4I,4(2I), 39,8(I7,2),
36,2(22,9), 34,4, 3I,2(7,6), 29,5
err.: I77, 90, 75, 4I, 43, 39, 36, 34, 29, 29

^{19}F- NMR-Spektrum
exp.: -I3I,6

^{1}H- NMR- Spektrum
exp.: 4,7I, 3,22, 2,5, 2,3...I,7

IR- Spektrum
I730 (C=O), I220,II50 (CO), I035 (CF)

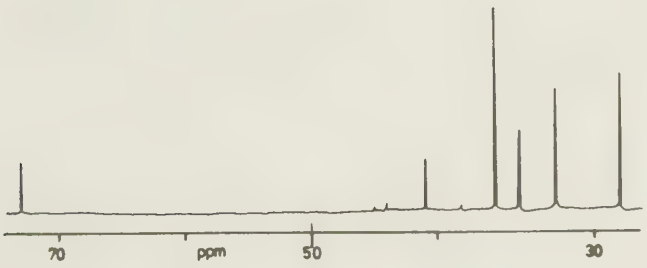
Massenspektrum
I84 M^+, 97 (I00)

Analyse

	C	H
exp.:	65,8	7,I
err.:	65,2	7,6

Oxahomoadamantanon

^{13}C- NMR- Spektrum



exp.: I78,9, 73,I2, 4I,2, 30,9, 33,7, 35,7, 25,75
Lit.: I78,7, 73,I, 4I,3, 3I, 33,7, 35,8, 25,8 (II4)

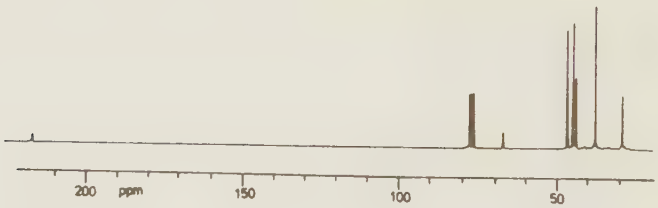
^{1}H- NMR- Spektrum
exp.: 4,45, 3,03, 2,2...I,7
Lit.: 4,42, 3,02, 2,3...I,7 (II4)

IR- Spektrum
I728 (C=O), II80,II50 (CO)

Massenspektrum
I66 M^{+}, 80 (I00) (II4)

5- Hydroxyadamantanon

^{13}C- NMR- Spektrum



exp.: 2I6,9, 46,9, 44,9 67,I 43,9, 38,I, 29,7
err.: 2I4,9, 49,2, 46,7, 67, 43,8, 37,5, 29,9,

^{1}H- NMR- Spektrum
exp.: I,7...2,I, 2,3, 2,6, 2,8

IR- Spektrum
3400 (OH), I740 (C=O), II20 (CO)

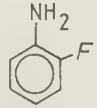
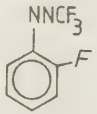
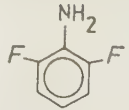
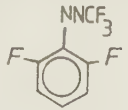
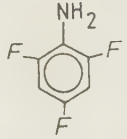
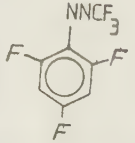
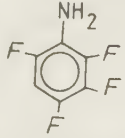
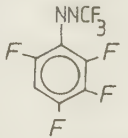
Massenspektrum
I66 M^{+}, 79 (I00)

4.3.) Darstellung der Trifluormethylazoverbindungen

Das entsprechende Amin wurde in 100ml Lösungsmittel (siehe Tabelle) gelöst und in eine Glasbombe mit Teflonventil eingefüllt. Die Bombe wurde unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff evakuiert und die äquimolare Menge Trifluornitrosomethan aufkondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur geschüttelt (Reaktionszeit siehe Tabelle) und nicht abreagiertes Trifluornitrosomethan bei -80°C in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle überkondensiert.
Die Aufarbeitung erfolgte in zwei Varianten:

A) Die Lösung wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und über eine kleine Spaltrohrkolonne bei 30 torr destilliert.

B) Die Lösung wurde über eine kurze Säule (15x80mm, Kieselgel 60 0,065-0,2mm, n-Pentan) getrennt. Anschließend wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Produkt wurde durch präparative Gaschromatographie gereinigt (20% DC 550 auf Chromosorb P AW 4560 mesh 4500 6mm, 130°C).

Ausgangsprodukt	Produkt	Ausb.	Lsgm.	Reakt.z.	Anfarb.
		85,7%	n- Pentan	I8h	A
		46,4%	n- Pentan	2d	B
		35,6%	Methanol	2d	B
		8,7%	Methanol	2d	B

4.3.I.) Die Darstellung von Trifluormethylazopentafluorbenzol

Wie unter 4.3. beschrieben wurde Pentafluoranilin mit Trifluornitrosomethan umgesetzt. Nach der Vortrennung mit Hilfe von Säulenchromatographie wurde eine GC-MS-Kopplung durchgeführt. Hierbei wurden zwei Produkte mit verschiedenen Retentionszeiten, aber identischen Massenspektren gefunden . Es handelt sich, wie die Auswertung der Massenspektren zeigte, um das trans- und das cis- Isomere von Trifluormethylazopentafluorbenzol. Die beiden Produkte fielen im Verhältnis 5:I an. Aus den Erfahrungen mit den anderen Trifluormethylazobenzolen und den Retentionszeiten liegt die Vermutung nahe, daß das trans- Trifluormethylazopentafluorbenzol in höherer Ausbeute angefallen ist.

4.4.) Photolyse der Trifluormethylazoverbindungen

4.4.I.) Photolyse von Trifluormethylazoorthofluorbenzol in verschiedenen Lösungmitteln

0,I ml Trifluormethylazoorthofluorbenzol wurden in 0,5 ml des entsprechenden Lösungsmittels, in einem 5mm Quarz-NMR- Rohr , I7 Stunden lang, in einem Rayonet- Photochemistryreaktor mit 3000 Å- Lampen (75 W) bestrahlt. Dabei reicherte sich das cis- Trifluormethylazoorthofluorbenzol in den aus der folgenden Tabelle zu entnehmenden Mengen an:

Lsgm.	cis/%
n- Pentan	I3
Aceton	I2
Dichlormethan	I6
Toluol	I0
Diglym	I0
Hexadecan	57

4.4.2.) Photolyse von Trifluormethylazoorthofluorbenzol im Vakuum

2g Trifluormethylazoorthofluorbenzol wurden in einem Quarzgefäß mit Intensivkühler bei 40 tor, in einem Rayonet- Photochemistrireaktor mit 3000 Å Lampen (75 W) bestrahlt. Die Anreicherung an cis- Trifluormethylazoorthofluorbenzol in Abhängigkeit von der Zeit kann der folgenden Tabelle entnommen werden:

Zeit/h	cis/%
2,5	I0
6,5	I4
9,5	I6
I7	33

4.4.3.) Photolyse der Trifluormethylazoverbindungen mit einer Quecksilberniederdrucklampe

0,I ml der entsprechenden Trifluormethylazoverbindung wurde in 0,5ml Hexadecan, in einem 5mm Quarz- NMR- Rohr, in einem Rayonet- Photochemistryreaktor mit 3000 Å Lampen bestrahlt. Die Anreicherung an cis- Trifluormethylazoverbindungen in Abhängigkeit von der Zeit kann aus der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

Verb.	cis/%$_{\text{ohne h}\cdot\nu}$	Zeit/h	cis/%
I6	5	I	I2
		2	40
		4	43
		7,5	50
		I7	57
		II3	63
I7	5	I	I7
		3	28
		6,5	50
		I6	55
		II2	56
I8	8	I	32
		2	34
		4	37
		7,5	38
		I7	48
		II?	+I

Verb.	cis/%$_{\text{ohne h }\nu}$	Zeit/h	cis/%
I9	20	I	42
		2	5I
		4	53
		7,5	6I
		I7	56
		II3	55

4.4.4.) Photolyse der Trifluormethylazoverbindungen mit einer Quecksilbermitteldrucklampe

Die schon unter 4.4.3. beschriebenen Proben, wurden mit einer 400- Watt- Quecksilbermitteldrucklampe bestrahlt. Die Abnahme an cis- Trifluormethylazoverbindung in Abhängigkeit von der Zeit kann der nachfolgenden Tabelle entnommen werden.

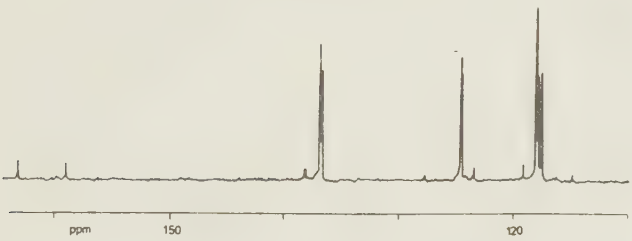
Verb.	cis/%	Zeit/h
I6	63	0
	26	I6
	2I	32
	I5	II5
I7	56	0
	2I	I6
	28	32
	27	II5
I8	4I	0
	I6	I6
	24	32
	22	II5

Verb.	cis/%	Zeit/h
I3	55	0
	46	I6
	38	32
	25	II5

4.5.) Charakterisierung der Trifluormethylazoverbindungen

Trifluormethylazoorthofluorbenzol

^{13}C- NMR- Spektrum



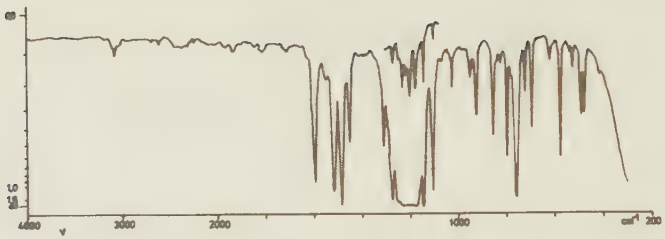
I6I,3(265,I2 d), I38,2(6,7 d), I36,9(9,45 d),
I24,6(3,82 d), I2I,2(266,5 q), II8,I

^{1}H- NMR- Spektrum
exp.: 7,28, 7,75, 7,32, 7,68
err.: 7,2, 7,46, 7,26, 7,93 (siehe 3.2.3.)

^{19}F-NMR- Spektrum
trans: -73,3 -II9,8 (siehe 3.2.2.)
cis: -67,5(5,3d); -I23,9

Massenspektrum
I92 M^+, 95(I00)

IR- Spektrum



I3I0...I045 (CF, CF_3), 760 (CF)

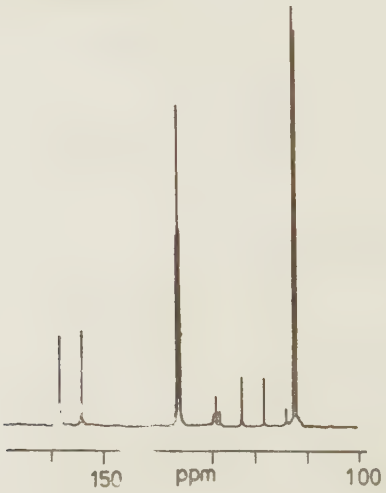
Analyse

	C	H	N
err.	43,8	2,I	I4,58
exp.	43,9	2,I	I4,6

Sdp. I59,6°C

Trifluormethylazo-2-6-difluorbenzol

^{13}C- NMR- Spektrum



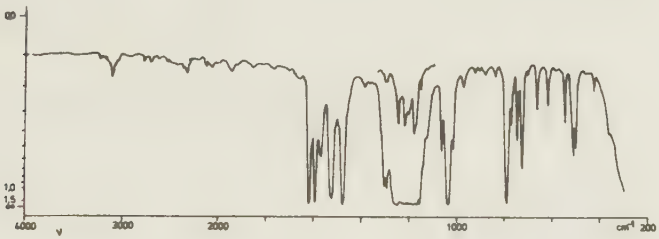
I56,8(268,9 d), I35,7(9,5 t), I2I(272 q) II3(2I d 3 d)

^{1}H- NMR- Spektrum
7,I, 7,5 (siehe 3.2.3.)

^{19}F- NMR- Spektrum
trans: -74,3, -II6
cis: -7I,7(5,8 t), -I2I,2

Massenspektrum
2I0 M^{+}, II3(I00)

IR- Spektrum



I300...II33 (CF, CF_3) 772 (CF)

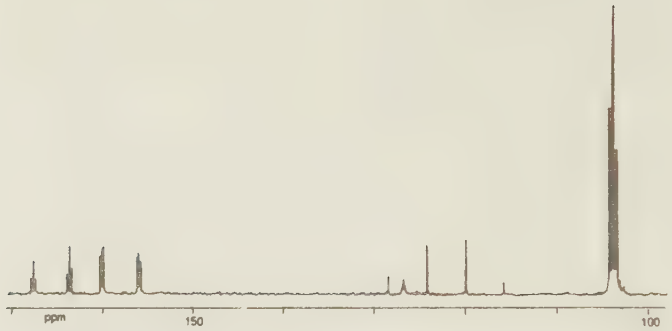
Analyse

	C	H	N
err.	39,99	I,43	I3,33
exp.	39,85	I,45	I3,2

Sdp. I6I,7°C

Trifluormethylazo-2-4-6-trifluorbenzol

^{13}C- NMR- Spektrum



I66,I(26I,3 d I5,2 t), I58,2(268 d I5,2 d 5,7 d),
I25,6(9,5 t 5,7 d), I2I,2(272,8 q), I02,3(24,3 t 3,8 d)

^{1}H- NMR- Spektrum
6,9 (siehe 3.2.3.)

^{19}F- NMR- Spektrum

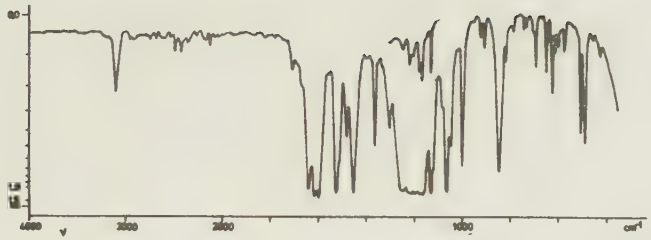
trans:	-74	- 96	-II0,7 (siehe 2.3.2.)
cis:	-7I,7(6,I t)	-I07,5	-II7,8

Massenspektrum
209 (M^+-F), I3I(I00)

Analyse

	C	H	N
ber.	36,8	0,9	I2,28
exp.	36,6	I,I	I2,7

IR- Spektrum

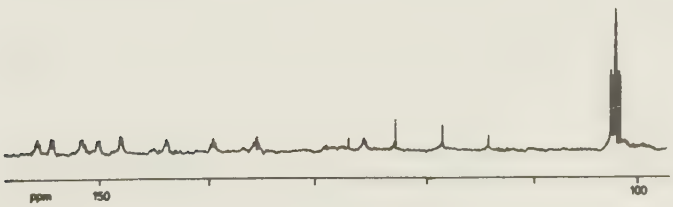


I305...II33 (CF, CF_3) 820 (CF)

Sdp.: I78°C

Trifluormethylazo-2-3-4-6-tetrafluorbenzol

^{13}C- NMR- Spektrum



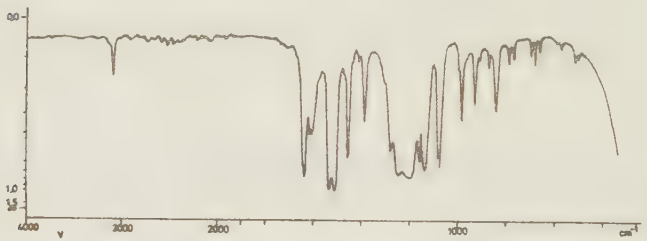
I53,7(272,6 d von m), I52,3(272,6 d von m), I46(272 d von m), I37,6(265,6 d von m), I25,9(m), I20,7(274,7 q), Io2,I(23,8 t 2 d)

^{1}H- NMR- Spektrum
7,04 (siehe 2.3.3.)

^{19}F- NMR- Spektrum
trans: -74,4 -II8 -I2I,9 -I36 -I62,5 (siehe 2.3.2.)
cis: -7I,9(6,I t) -I24 -I3I -I39,8 -I63

Massenspektrum
246 M^+, I49 (I00)

IR- Spektrum



I270...II35 (CF, CF_3) 790 (CF)

Analyse

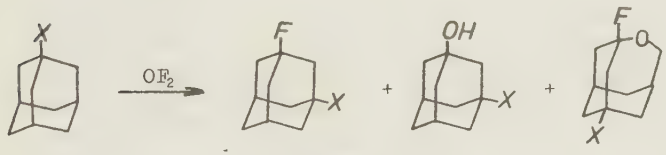
	C	H	N
err.	34,I6	0,4	II,4
exp.	33,9	0,6	I0,2

Trifluormethylazopentafluorbenzol

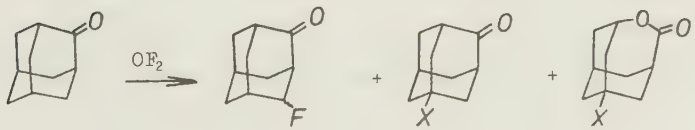
Massenspektrum
264 M^+, I67 (I00)

5.) Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden Reaktionen von Adamantanderivaten mit Sauerstoffdifluorid untersucht. Wie aufgrund des "Periodensystems funktioneller Gruppen" vorausgesagt, konnten Fluorierungs-, Oxidations-Fluorierungs- und Oxidationsprodukte bei den Reaktionen von Adamantanderivaten mit Sauerstoffdifluorid beobachtet werden:



X= H	X = H	X = H X = F	
X= OH	X = OH		X = OH
X= Br	X = Br		
X= CN	X = CN	X = CN X = OH	X = CN
X= COOH	X = COOH		



X=F,OH X=F,H

Das Entstehen der vorher genannten Produkte konnte mit einem elektrophilen Reaktionsmechanismus erklärt werden. Alternativ dazu wurde ein radikalischer Reaktionsmechanismus diskutiert. Eine Abhängigkeit der Nichtadditivitäten im ^{13}C- NMR- Spektrum und einer Aenderung der C-F-Kopplungskonstanten vom Substituenten konnte festgestellt und erklärt werden. Die Produkte wurden anhand von ^{13}C-, ^{19}F-, ^{1}H-NMR-,IR-,MS-Daten und der quantitativen Analyse bzw. durch den Vergleich mit bekannten Spektren identifiziert. Bei allen Produkten handelt es sich um kristalline Feststoffe.
Die aufgrund des"Periodensystems funktioneller Gruppen" vorausgesagte Aehnlichkeit der Fluorierungseigenschaften des Sauerstoffdifluorids mit denen des Trifluormethylhypofluorits und denen des elementaren Fluors konnte bestätigt werden. Es handelt sich hier um die ersten Reaktionen, in denen Sauerstoffdifluorid als elektrophiles Reagenz für aliphatische Verbindungen eingesetzt wurde. Eine Weiterführung dieser neuen Anwendungsmöglichkeit des Sauerstoffdifluorid erscheint wünschenswert.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurde Trifluornitrosomethan mit fluorhaltigen Anilinen umgesetzt. Die entstandenen Trifluormethylazoverbindungen wurden unter verschiedenen Bedingungen photolysiert. Trifluormethylazoorthofluorbenzol, Trifluormethylazo-2-6-difluorbenzol, Trifluormethylazo-2-4-6-trifluorbenzol und Trifluormethylazo-2-3-4-6-tetrafluorbenzol konnten isoliert und durch ^{13}C-, ^{19}F-, ^{1}H- NMR-, IR-,MS- Daten und die qantitative Analyse identifiziert werden. Das Trifluormethylazopentafluorbenzol konnte mit Hilfe einer GC- MS- Kopplung nachgewiesen werden. Hier zeigte sich, daß trans- und cis Produkt fast identische Massenspektren ergeben.

Die Photolysen der isolierten Trifluormethylazoverbindungen ergaben in allen Fällen eine Anreicherung der cis- Produkte. Ein Mechanismus für das Ablaufen der Photolyse und eine Erklärung für die nicht zu beobachtende Stickstoffabspaltung wurde angegeben.
Alle dargestellten Trifluormethylazoverbindungen sind hochsiedende, jedoch leichtflüchtige Flüssigkeiten von leuchtend gelber Farbe.

6.) Literaturverzeichnis

1. J.G. Riess, M. le Blanc; Angew. Chem. 90, 654 (1978)
2. E. Klauke, E. Kühle, F. Grewe, H. Kaspers, R. Welgler; Belg. Pat. 609868 (1962)
3. P.R. Driscoll; Br. Pat. 1195672 (1968)
4. Casella; Fr. Pat. 1195706 (1956)
5. A.H. Barrie, G. Booth, I. Durham; Br. Pat. 882001 (1959)
6. B.C. Nicholson, T.M. Spostwood; Aust. J. Chem. 31 2167 (1978)
7. R.A. Byrd, W.H. Dawson, P.D. Ellis, R.R. Dunlap; J. Am. Chem. Soc. 100, 7478 (1978)
8. D.M. Kurtz Jr., G.B. Wong, R.H. Holm; J. Am. Chem. Soc. 100, 6777 (1978)
9. R. Duschinsky, E. Pleven, C. Heidelberger; J. Am. Chem. Soc. 79, 4559 (1957)
10. J. Kollonitsch, L.Barash; J. Am. Chem. Soc. 98, 5591 (1976)
11. Chem. Eng. New 53, Nr. 40, S.6 (1975)
12. S. Bernstein, R.H. Lenhard, W.S. Allen, M. Heller, R. Littel, S.M. Stolar, L.J. Feldman, R.H. Blank; J. Am. Chem. Soc. 78, 5693, (1956)
13. H. Liebig, K. Ulm; Chemiker Zeitung 99 (1975) 12,477
14. H. Liebig, K. Ulm, Chemiker Zeitung 100 (1976) 1, 3
15. M. Schlosser; Tetrahedron 34 (1978) 3
16. M.R.C. Gerstenberger, A. Haas; Angew. Chem. 93, 693 (1981)
17. R. Jagow, J.L. Margrave, Prog. Inorg. Chem. 26, 161 (1979)
18. H. Meinert, D. Cech; Z. Chem. 12, 292 (1972)
19. R. Hesse, D.W.R. Barton; Chem. Eng. News 54, Nr. 18 S. [illegible]

20. A. Ya. Zapevalev, I.P. Kolesko, V.S. Plaskin, P.G. Neiteld; J. Org. Chem. USSR I4, 239 (I978)
2I. G.G. Yacobson, V.M. Vlasov; Synthesis I976, 652
22. K. Tamao, T. Kakui, M. Kumada; Tetrahedron Let. (I979) 6I9
23. F. Franke, P.R. Wells; J. Org. Chem. 44, 4055 (I979)
24. G.V. Röschenthaler, R. Starke; Z. Naturforsch. 32, 72I (I977)
25. J.H. Simons; US. Pat. 25I9983 (I948)
26. S.M. McElvain, J.W. Langston; J. Am. Chem. Soc. 66, I759, (I944)
27. J.H. Simons, C.J. Lewis; J. Am. Chem. Soc. 60, 492 (I938)
28. M. Sheves, B. Sialom, Y. Mazur; J. Chem. Soc. Chem. Commun. (I978) 554
29. G. M. Olah, M. Nojima, I. Kerekes; Syntheses I973, 779
30. G.M. Olah, M. Nojima, I. Kerekes; Syntheses I973, 780
3I. W.C. Smith; Angew. Chem. 74, 742 (I962)
32. A. Haas; Angew. Chem. I06 (I982) 239
33. V.R. Polishchuk, G. Ya. Becker, E.A. Avetisyan, L. S. German; Zh. Vses. Khim. Ova. 2I, 222 (I976)
34. Y. Maki, K. Inukai; Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi 34, 722 (I976)
35. V.A. Grinberg, V.R. Polishchuk, E.I. Mysov, L.S. German, L.S. Kanevskii, V.V. Tsodikov, Yu.B. Vasilev; Bull. Acad. Sci. USSR 26, 26I5 (I977)
36. R.A. Jacob, L.L. Germann, T.J. Juhlke, R.J. Lagow; J. Chem. Soc. Chem. Commun. (I979), I28
37. L.A. Harmon, R.J. Lagow; J. Chem. Soc. Perkin Trans. I (I979) 2675
38. M. Schlosser, Le Van Cau, B. Spahic, Helv. Chim. Acta 58,2575 (I975)
39. D.J. Burton, D.G. Naae; J. Am. Chem. Soc. 95, 8467 (I973)

40. D.J. Dorn, P. Eggenberg, M.R.C. Gerstenberger, A. Haas, U. Niemann, P. Zobrist; Helv. Chim. Acta 62, I442 ($I_9$79)
4I. S. Andreades, J.F. Harris Jr., W.A. Sheppard; J. Org. Chem. 29, 898 (I964)
42. A. Haas, u. Niemann; Adv. Inorg. Chem. Radiochem. I8, I43 (I976)
43. J.H. Simons, C.J. Lewis; J. Am. Chem. Soc. 60, (I938) 492
44. O. Scherer, G. Schneider, R. Hähne; DT I6I390742 (I967)
45. Farbwerke Hoechst AG; DT I6I8390 R (I967)
46. Farbwerke Hoechst AG; DS 2356-257 (I973)
47. Farbwerke Hoechst AG; DT I965732- 0 (I969)
48. W.C. Smith; J. Am. Chem. Soc. 82, 6I76 (I962)
49. Raasch, M.S.; J. Org. Chem. 27 (I962) I46)
50. P. Lebeau, A. Damiens; C.R. I85 (I927) 652
5I. A. Damiens; Bl. Soc. chim. 5, 3, (I936) I/22, 6
52. G. Brauer; Handbuch der Präp. Anorg. Chem. Bd. I Stuttgart I978 S. I78
53. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie Bd. 5 5222 Weinheim/ Bergstrasse (I959)
54. R.F. Merrit; J. Org. Chem. 30 (I2) I965, 4367
55. R.F. Merrit, J.K. Ruff; J. Org. Chem. 30 (2) I965, 328-3I
56. R.F. Merrit, J.K. Ruff; J. Org. Chem. 30 (II) I965, 3968
57. A. Haas, D. Kortmann; Chem. Ber. II4, II76 (I98I)
58. R.F. Merrit, J.K. Ruff; J. Am. Chem. Soc. 86 I392 (I964)
59. Toy M.S., Stringham R.S., J. Fluorine Chem. I975, 5, 3I
60. V.H. Ginsburg, A.A. Tumanov; Zh. Obshch. Khim. I968, 38, I4I0
6I. C.B. Marants; J. Org. Chem. 30, 4380, (I965)

62. G.M. Low, M.S. Toy; US 3, 93I, I32 (I976)
63. Toy M.S.; J. Polym. Sci. (I97I) 9, 2I7
64. N.C. Cook US 2, 757I67 (I956)
65. C.G. Butcherd, P.W. Kent; Tetrahedron 35 (I979) 255I
66. C.G. Butchard, P.W. Kent; Tetrahedron 27 (I97I) 3457
67. K. Bischofberger, A.J. Brink, A.Jordaan; J.Chem. Soc.Perkin I (I975) 23, 2457
68. C.G. Butchard, P.W. Kent; Tetrahedron 35 (I979) 2I 255I
69. C.G. Butchard, P.W. Kent; Tetrahedron 35 (I979) 20 2439
70. R. H. Hesse; J. Chem. I7 (I978) II2
7I. F.B. Patrick, G.L. Cantrell, S.M. Inga; J. Org. Chem. 45 (I980) I409
72. M.J. Robbins, S.r. Naik; J.Am. Chem. Soc. 93 (I97I) 5277
73. D.H.R. Barton, D.H. Hesse, H.T. Tok; J. Org. Chem. 37 (I972) 329
74. M.J. Robbins, G. Ramani, M. MacCop; Can. J. Chem. 53, I302 (I975)
75. M.J. Robbins, M. MacCop, S.R. Naik, G. Ramani; J. Am. Chem. Soc. 98 I976) 738I
76. J. Leroy, C. Wakselman; J. Chem. Soc, Chem. Comm. (I976) I5, 6II
77. J. Leroy, C. Wakselman; J. Chem. Soc. Perkin I (I978) IO, I224
78. D.H.R. Barton, R.H.Hesse, T.R. Klose, M.M. Pechet J. Chem. Soc, Chem. Comm. (I975) 9, 97
79. T.B. Patrick, G.L. Chantrell, C.Y. Chang; J. Am. Chem. Soc. IOI (I979) 24, 7434
80. T.B. Patrick, M.H. le Faivre, T.E. Koertge; J. Org. Chem. 4I (I976) 34I3

8I. D.H.R. Barton, R.H. Hesse, R.E. Markwell, M.M. Pechet, H.T. Tho; J. Am. Chem. Soc. 98,(I976) 3034
82. D.H.R. Barton, e.a.; J. Chem. Soc. Perkin I (I980)7I2
83. C. Chavis, M. Mousseron-Canet; Bull. Soc. Chim. Fr. (I97I) 632
84. Sh. Rozen, I. Shahak, E.D. Bergmann; J. Org. Chem. 40, 2966 (I975)
85. D.H.R. Barton, L.J. Danks, R.H. Hesse, M.M. Pechet, C. Wilshire; Nouv. J. Chim. I (I977) 4, 3I5
86. D.H.R. Barton, L.J. Danks, Gangulys, A.K., R.H. Hesse, G. Tarzia, M.M. Pechet; J. Chem. Soc. PerkinI (I976) I, IOI
87. D.H.R. Barton, R.H. Hesse, R.E. Markwell, M.M. Pechet, S. Rozen; J. Am. Chem. Soc. 98 (I976) 3036
88. D.H.R. Barton, R.H. Hesse, G.P. Jackman, M.M. Pechet; J. Chem. Soc. Perkin I (I977) 23, 2604
89. J. Kollonitsch, S. Marburg, L.M. Perkins; J. Org. Chem. 4I (I976) 3I07
90. J. Kollonitsch, S. Marburg, L.M. Perkins; J. Am. Chem. Soc. 98 (I976) I8, 559I
9I. S. Rozen, M. Brand; J. Org. Chem. 46, 733 (I98I)
92. C. Gal, G. Ben- Shoshan, S. Rozen; Tetrahedron Let. 2I, 5067 (I980)
93. S. Rozen, C. Gal, Y. Faust; J. Am. Chem. Soc. I02, (I980) 6860
94. A. P. Khardin, A.D. Popov, P.A. Popov; Zh. Vses. Khim. Obshck 22 (I977) II6
95. Olah, G.A. Welch, J.T., Vankar,Y.D., Noiima, M., Kerekes, I., Olah, J.A.; J. Org. Chem. (I979) 44 3872
96. H. Stetter, M. Schwarz, A. Hirschhorn; Angew. Chem. 7I, 429, (I959)
97. H. Stetter, M. Schwarz, A. Hirschhorn; Chem. Ber. 92, I629, (I959)

98. I. Tabushi, Y.Aoyama; J. Org. Chem. 38 (I973) 3447
99. H.Stetter, J. Mayer; Chem. Ber. 95 (I962) 667
I00. G. Snatzke, G. Eckhardt; Chem. Ber. I0I, 20I0 (I968)
I0I. A. Udding, H. Wynberg, J. Strating; Tetrahedron Let. (I968) 57I9
I02. J. Hlavaty, L.Vodicka; C.A. 93-204433 (2I)
I03. Raymond C. Fort Jr.; Adamantane the Chemistry of diamond molekules
I04. V.V. Sevost'yanova, M.M. Krayushhim, A.G. Yurchenko; Russ. chim. Rev. 39 (I970) 8I7
I05. D. Ruff; Ber. 69 B 684 (I936)
I06. A.S. Filatov, M.A. Englin; Zh. Obshch. Khim. 38, 24, (I968)
I07. S.P. Makarov, A.S. Filatov, A. Ya. Yakubavich; Zh. Obshch. Khim. 37, I58, (I967)
I08. P. Gölitz, A. de Meijere; Angew. Chem. 89 (I977) 892
I09. A. de Meijere; Nachr. Chem. Tech. Lab. 27 (I979) I80
II0. E. Pretsch, T. Clerc, J. Sibel, W.Simon; Strukturaufklärung organischer Verbindungen Berlin/ Heidelberg (I976)
III. T. Peht, E. Lippmaa, V.V. Sevostjanova, M.M. Krayuschkin, A. I. Tarasova; Org. Magn. Res. (I97I) 3, 783
II2. H. Duddeck; Habilitationsarbeit RUB I978
II3. R.R. Perkins, R.E. Pincock; Org. Magn. Res. (I976) 8, I65
II4. M. Kaiser; Diplomarbeit RUB I980
II5. H. Duddeck, MD. Rabiul Islam; Tetrahedron 37 (I98I)II93
II6. H. Günther; NMR- Spektroskopie, G. Thieme Verlag Stuttgart (I973)
II7. G.L. Anderson; AD- 783937 (I974)
II8. F.J. Weigert; J. Org. Chem. (I980, 45, 3476
II9. R.C. Fort, Jr., P.v.R. Schleyer; J. Org. Chem. 30 (I965) 789

120. T. Tabushi, Y. Aoyama; J. Org. Chem. 38 (I973) 3447
121. G. Snatzke, G. Eckhardt; Chem. Ber. IOI, 20IO (I968)
122. Z. Dolejsek, S. Hala, V. Hanus, S. Landa; Coll. Czech. Chem. Comm, 3I, 435 (I966)
123. R.J. Waltman, A. Ciling; Can. J. Chem. 58, 2I89 (I980)
124. F.S. Fawcett, W.A. Sheppard; J. Am. Chem. Soc. 87 434I (I965)
125. R. W. Taff Jr., J. Phys. Chem. 64, I805 (I960)
126. R.W. Taff, E. Price, I.R. Fox, I.C. Lewis, K.K. Anderson, G.T. Davis; J. Am. Chem. Soc. 85, 709 (I963)
127. H.S. Gutowsky, D.W. McCall, B.R. McGravey, L.H. Meyer; J. Am. Chem. Soc. 74, 4809 (I952)
128. P. Bladen, D.W.A. Sharp, J.M. Winfield; Spectrochim. Acta 20, I033 (I964)
129. E. Lustig, P. Diehl; J. Chem. Phys. 44, 2974 (I966)
130. W.J. Chambers, C.W. Tullock, D.D. Coffman; J. Am. Chem. Soc. 84, 2337 (I962)
131. B.C. Bishop, J.B. Hynes, L.A. Bigelow; J. Am. Chem. Soc. 86, I827 (I964)
132. R.A. Mitsch, P.H. Ogden; J. Org. Chem. 3I, 3833 (I966)
133. L. Petrakis, C.H. Sederholm; J. Chem. Phys. 35 (I96I) I243
134. Soon Na., C.H. Sederholm; J. Chem. Phys. 40 (I964) 2090
135. D.C. Smith, M. Alpert, R.A. Saunders, G.M. Brown, N.B. Moran; N.R.L. Rep. 3924 (I952)
136. E.E. Ferguson, R.L. Collins, R.L. Nielsen, D.C. Smith; J. Chem. Phys. 2I (I953) I470
137. Ferguson E.E.; J. Chem. Phys. 2I (I953) 886
138. J.R. Nielsen, C. Liang, D.C. Smith; Disc. Faraday Soc. 9 (I950) I77
139. D. Steele; Spectrochim. Acta I8 (I962) 9I5
140. Günzler/ Böck; IR- Spektroskopie, Verlag Chemie Physik Verlag, Weinheim I975

I4I. L.J. Bellamy; Ultrarotspektroskopie und chemische Konstitution, D. Steinkopfverlag Darmstadt I966
I42. J.R. Nielsen, C.M. Richards, H.J. McMurray; J. Chem. Phys. I6 (I948) 67
I43. P.H. Rank, E.L. Pace; J. Chem. Phys. I5 (I947) 39
I44. J.R. Nielsen, C.Y. Liang, R.M. Smith,D.C. Smith; J. Chem. Phys. 2I (I953) 383
I45. R.R. Randle, D.H. Whitten; J. Chem. Soc. (I955) I3II
I46. Herrn B. Höffker u. Herrn Dr. H. Willner danke ich für ihre Hilfe bei der Herstellung dieser Apperatur
I47. H. Duddeck; Privatmitteilungen
I48. H. Duddeck, MD. Rabiul Islam; Tetrahedron 37 (I98I) II93
I49. H. Duddeck; Tetrahedron 34 (I978) 247
I50. H. Duddeck, MD.Rabiul Islam; Org. Magn. Res. I6 (I98I) 32
I5I. H. Duddeck, F. Hollowood, A. Karim, M.A. McKervey, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 360 (I979)
I52. H. Duddeck, H.T. Feuerhelm; Tetrahedron 36, 3009 (I980)
I53. H. Duddeck, P. Wolff; Org. Magn. Res. (I976) 8, 593
I54. H. Duddeck, H. Klein; Tetrahedron 33, I97I (I977)
I55. R. Mecke, H. Spieseke; Ber. 88, I997 (I955)

Lebenslauf

I. Persönliche Daten:
Gerd Bolte
geb. 17.4.1953 in Wanne- Eickel
Familienstand ledig
Vater:
Wilhelm Bolte
geb. 11.2. 1928
Chemielaborant
Mutter:
Anneliese Bolte geb. Kulesza
geb. 30.12.30
Hausfrau
2. Schulbildung:
Frühjahr 1959 bis Frühjahr 1963 Volksschule
Frühjahr 1963 bis Frühjahr 1971 Hiberniaschule
Abschlüsse:
Chemielaborfachwerker
Mittlere Reife
Sommer 1971 bis Sommer 1974 Hiberniakolleg
Abschluß:
Hochschulreife
Sommer 1974 bis Herbst 1975 Wehrdienst beim
FlaRakBtl. 37 in Cuxhaven
3. Studium:
WS. 1975/76 Beginn des Chemiestudiums an der Ruhruniversität Bochum
WS. 1977/78 Vordiplom
WS. 1978/79 Diplomprüfungen
Mai 1980 Diplom
Seit Juni 1980 mit meiner Doktorarbeit beschäftigt.